Elektrochemische Untersuchungen zur Adsorption von Schwermetallionen an Goldeinkristallen

Inaugural-Dissertation

zur
Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Dirk Dickertmann
aus Bad Godesberg

1978

Elektrochemische Untersuchungen zur Adsorption von Schwermetallionen an Goldeinkristallen

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Dirk Dickertmann
aus Bad Godesberg

1978

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

1. Gutachter: Prof. Dr. J. W. Schultze

2. Gutachter: Dr. habil. D. Kolb

Tag der letzten mündlichen Prüfung: 20.3.1978

Diese Arbeit wurde am Institut für Physikalische Chemie und Quantenchemie der Freien Universität Berlin unter Anleitung von Prof. Dr. J. W. Schultze angefertigt.

Mein Dank gilt

vor allem Prof. Dr. J. W. Schultze für seine vorbildliche Betreuung und sein ständiges Interesse an dieser Arbeit,
allen Kollegen und besonders Herrn Dr. D. Koppitz für die gute Zusammenarbeit,
Frau Th. Jung und Frau K. Wehner für die Durchführung von Messreihen und das Anfertigen der Abbildungen.

Mit Genehmigung des Vorsitzenden des Fachbereichsrats wurden wichtige Teilergebnisse dieser Arbeit (1 - 5) und damit in Zusammenhang stehende Resultate (6) in folgenden Veröffentlichungen und Vorträgen (7 - 10) vorzeitig publiziert:

1) J.W. Schultze und D. Dickertmann
Potentiodynamic Desorption Spectra of Metallic Monolayers of Cu, Bi, Pb, Tl, and Sb Adsorbed at (111), (100), and (110) Planes of Gold Electrodes
Surf. Sci. 54 (1976)489-505

2) D. Dickertmann, F.D. Koppitz und J.W. Schultze
Eine Methode zum Ausschluß von Randeffekten bei elektrochemischen Messungen an Einkristallen. Test anhand der Adsorptionssysteme Ag/Pb^{2+} und Au/Cu^{2+}
Electrochim. Acta 21(1976)967-971

3) D. Dickertmann und J.W. Schultze
Phase Formation Phenomena during the Desorption of Metallic Monolayers
Electrochim. Acta 22(1977)117-120

4) J.W. Schultze und D. Dickertmann
Kinetic Investigations of Structural Changes and Desorption of Metal Adsorption Layers on Single Crystal Planes
Faraday Discussions, im Druck

5) J.W. Schultze und D. Dickertmann
Kinetics of Metal Ion Adsorption and the Influence of Surface Structure
Ber.Bunsenges.physik.Chem. (1978)

6) D. Dickertmann, J.W. Schultze und K.J. Vetter
Electrochemical Formation and Reduction of Monomolecular Oxide Layers on (111) and (100) Planes of Gold Single Crystals
J. electroanal. Chem. 55(1974)429-443

7) J.W. Schultze, D. Dickertmann und F.D. Koppitz
Potentiodynamische Desorptionsspektren von Metallmonoschichten auf niedrig indizierten Flächen von Metalleinkristallen
Dechema-Sitzung, Frankfurt/Main 4.3.1976

8) J.W. Schultze, D. Dickertmann und F.D. Koppitz
Elektrochemische Untersuchungen geordneter Strukturen in metallischen Adsorptionssystemen
Bunsentagung, Saarbrücken 1976

9) J.W. Schultze und D. Dickertmann
Kinetics of Metal Ion Adsorption and the Influence of Surface Structure
28. ISE-Tagung, Varna 1977

10) J.W. Schultze und D. Dickertmann
Kinetic Investigations of Structural Changes and Desorption of Metal Adsorption Layers on Single Crystal Planes
Faraday Symposium 12, Southampton 1977

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Problemstellung 8
   1.1 Modelle von Adsorbatstrukturen 10
   1.2 Modelle des Desorptionsvorgangs 13
   1.2.1 Potential-Zeitbeziehungen bei galvanostatischen Messungen 14
   1.2.2 Strom-Zeitbeziehungen bei potentiostatischen Messungen 17
   1.3 Bisherige elektrochemische Untersuchungen 21
   1.4 Auswahl der Systeme 23

2. Experimenteller Teil
   2.1 Herstellung der Einkristalle 26
   2.2 Bearbeitung der Kristalle 28
   2.3 Elektrische Messanordnung 31
   2.3.1 Potentiodynamische Messungen 31
   2.3.2 Potentiostatische Messungen 32
   2.3.3 Galvanostatische Messungen 33
   2.4 Kristallhalterung und Messzelle 34
   2.5 Elektrolyt 39

3. Ergebnisse 40
   3.1 Potentiodynamische Messungen 40
   3.1.1 Potentiodynamische Desorptionsspektren bei konstanter Vorschubgeschwindigkeit. Die Systeme Au(hkl)/Cu^{2+}, Tl^{+}, Pb^{2+}, Sb^{3+} und Bi^{3+} 42
   3.1.2 Einfluß der Vorschubgeschwindigkeit 47
   3.2 Galvanostatische Messungen 51
   3.2.1 Adsorptionsisothermen 53
   3.2.2 Doppelschichtkapazitäten 55
   3.2.3 Tafelgeraden 55
   3.2.4 Nicht monotone Transienten 59
   3.3 Potentiostatische Messungen 60

4. Auswertung und Diskussion 66
   4.1 Thermodynamik der Adsorption 66

4.1.1 Adsorbatstrukturen 66
4.1.2 Substrat-Adsorbat Wechselwirkungen 72
Die Elektrosorptionswertigkeit 76
4.1.3 Wechselwirkungen im Adsorbat 84
4.2 Kinetische Messungen 89
4.2.1 Tafelgeraden 90
4.2.2 Der Übergang von Struktur A in B 92
4.2.3 Die Desorption von Struktur B und C 93
Das Problem der Phasenbildung 100
4.2.4 Die Desorption von Struktur A 100

5. Zusammenfassung 102

6. Literaturverzeichnis 104

1. Einleitung und Problemstellung

Befindet sich eine Elektrode in einem Elektrolyten, der Fremdmetallionen enthält, so findet in vielen Systemen schon bei Potentialen, die positiver sind als das Nernst'sche Abscheidungspotential des Metalls, eine Adsorption unter Stromfluß statt. Die Menge der adsorbierten Atome kann bis zu einer Monoschicht betragen. Da diese Unterpotentialabscheidung der erste Schritt bei der elektrolytischen Metallabscheidung ist und die Struktur der niedergeschlagenen Metallschichten entscheidend vom Substrat beeinflußt wird, ist ihre Untersuchung von praktischen Interesse. Weiterhin vermittelt die Untersuchung der Unterpotentialabscheidung Erkenntnisse über den Zustand der adsorbierten Atome auf dem Substrat und über ihre Bindungsverhältnisse. Dies ist im Hinblick auf die katalytische Wirksamkeit dieser Schichten von Bedeutung.

An polykristallinen Metallen wurde die Unterpotentialabscheidung schon in vielen Systemen gemessen. Bei der Untersuchung der Adsorptionsvorgänge spielt die atomare Struktur der Substratoberfläche eine bedeutende Rolle. An einer heterogenen Oberfläche, wie sie eine polykristalline Elektrode darstellt, beziehen sich die Aussagen auf einen Mittelwert aller vorkommenden kristallographischen Orientierungen und sind außerdem von der hohen Zahl der Fehlstellen beeinflußt. Detailliertere Aussagen erfordern Substrate, deren Oberflächenstruktur bekannt, reproduzierbar und homogen ist. Diese Voraussetzungen werden von einer definiert orientierten Einkristalloberfläche erfüllt.

In dieser Arbeit wird deshalb die Adsorption an niedrig indizierten Einkristallflächen untersucht. Als Substrat wurde Gold gewählt, weil eine Goldelektrode in weiten Potentialbereichen polarisierbar ist und die Adsorption nicht durch Nebenreaktionen beeinflußt wird. Als Adsorbate kommen in wässrigem Elektrolyten nur Metalle in Frage, die bei Potentialen oberhalb der Wasserstoffentwicklung adsorbiert werden, das ist, zum Teil wegen der hohen Wasserstoffüberspannung, bei den meisten Schwermetallen gegeben.

Es sollen zunächst mehrere Adsorptionssysteme verglichen werden, um den Einfluß des Adsorbats und der Substratorientierung auf die

Struktur der Adsorbatschichten zu ermitteln. Die Bindungsverhältnisse innerhalb der Schichten sowie zwischen Adsorbat und Substrat sollen untersucht werden. In einem geeigneten System sollen dann Messungen zur Kinetik des Desorptionsprozesses erfolgen, um einen möglichen Einfluß der Schichtstruktur auf den Desorptionsmechanismus festzustellen.

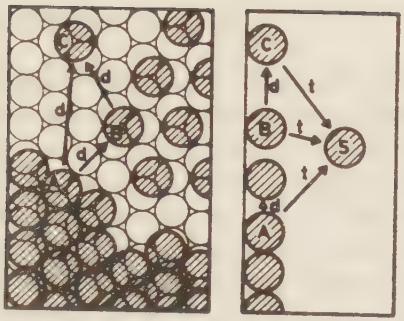
1.1 Modelle von Adsorbatstrukturen

Für die Abscheidung der ersten Metallatome auf einer fremden Unterlage werden verschiedene Modelle diskutiert [1]. Nach dem Volmer-Weber-Mechanismus [2] lagern sich die Adsorbatatome zu dreidimensionalen Inseln zusammen, die bei weiterer Metallabscheidung wachsen. Nach Stranski-Krastanow [3] bildet sich als erstes eine adsorbierte Monoschicht aus, auf der dann ein Weiterwachsen in Inseln folgt. Findet die Metallabscheidung Schicht für Schicht statt, handelt es sich um einen Mechanismus nach Frank-van der Merwe [4]. Welcher Mechanismus stattfindet, hängt sowohl von den Wechselwirkungen zwischen Substrat und Adsorbat bzw. zwischen den Adsorbatatomen ab, als auch vom Unterschied der Atomradien von Substrat und Adsorbat [5]. Der Volmer-Weber-Mechanismus wird bei der Abscheidung von Metallen auf Halbleitern und Isolatoren beobachtet, wo die Metall-Substratbindung schwächer ist als die Metall-Metall-Bindung. Bei der Abscheidung von Metallen auf metallischem Substrat ist dieser Mechanismus nicht zu erwarten, weil der Unterschied der Wechselwirkungen nicht sehr groß ist. In diesen Systemen wird sich vor der Abscheidung von kompaktem Metall eine Monoschicht ausbilden.

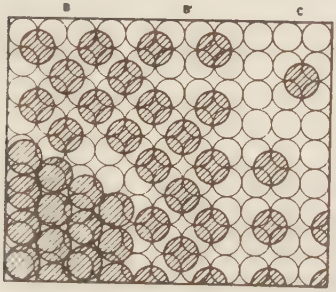
Die Struktur von Adsorbatschichten kann im Hochvakuum durch Beugung langsamer Elektroden (LEED) untersucht werden [6-10]. Hierbei wurde in metallischen Adsorptionssystemen eine Vielzahl von Adsorbatstrukturen gefunden, die in drei Typen unterteilt werden können.

Strukturtyp A

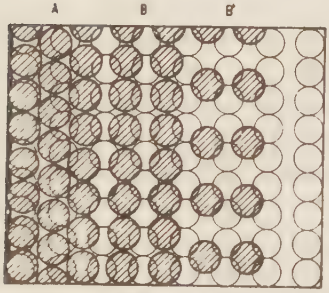
Bei hohen Bedeckungsgraden bildet sich eine dicht gepackte Adsorbatschicht in der Art einer dichtesten Kugelpackung aus (Abb. 1.1, h.m.). Da in den meisten Fällen die Atomradien von Adsorbat und Unterlage verschieden sind, hat das zweidimensionale Adsorbatgitter auf der Oberfläche wenig Zusammenhang mit dem Gitter des Substrats, die Struktur der hexagonalen Monoschicht (h.m.) wird durch die Substratstruktur nur wenig verzerrt.



a



b



c

Abb. 1.1
Modelle von Adsorptionsstrukturen auf der a: (111)-Fläche,
b: (100)-Fläche und c: (110)-Fläche eines kubisch-flächenzentrierten Kristalls. A, B, C: verschiedene Strukturtypen,
d, t: Bewegungen der Atome während der Desorption in die Lösung (S)

Strukturtyp B

Bei kleinerer Adsorbatkonzentration, oder wenn die Atomradien von Adsorbat und Substrat ähnlich sind, können die Adsorbatatome energetisch günstigere Plätze, etwa in einer Muldenlage, einnehmen und eine zum Substratgitter epitaktische Struktur ausbilden, z.B. eine $p(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$-Struktur (Abb. 1.1a), wie sie im System Au(111)/Pb beobachtet wurde [9] oder eine c(2x2)-Struktur (Abb. 1.1b) wie im System Au(100)/Pb [8]. Bei sinkendem Bedeckungsgrad kann sich eine zweite, immer noch geordnete Struktur ausbilden. So kann aus der c(2x2)-Struktur durch Desorption jedes zweiten Atoms eine p(2x2)-Struktur entstehen [11]. (Abb. 1.1b). Die hier verwendete Bezeichnung der Strukturen erfolgt nach der Nomenklatur von Wood [12].

Strukturtyp C

Bei sehr niedrigen Bedeckungsgraden können die Atome auf der Oberfläche statistisch verteilt sein. Diese Struktur kann allerdings wegen der fehlenden Periodizität mit LEED nicht direkt beobachtet werden, aber die Rekonstruktion der Substratoberfläche [8] sowie die Abwesenheit eines Beugungsbildes in der ersten Phase der Adsorption belegen die Existenz einer solchen Struktur.

Eine Struktur vom Typ C wird sich auch bei höheren Bedeckungsgraden dann ausbilden, wenn die Wechselwirkungen im Adsorbat schwach sind. Werden die Anziehungskräfte im Adsorbat groß genug, um die themische Energie der Atome zu überwinden, tritt eine Phasenbildung ein, und verschiedene Strukturen können nebeneinander vorliegen. Dies ist der Fall im System Au/Pb [9]. Im System Cu(100)/Bi wurden Anzeichen für eine reversible Phasenumwandlung der Monoschicht gefunden [11]. An W(110) adsorbiertes Cu, Ag oder Au besitzt starke laterale Anziehungskräfte, daß die thermische Desorption nach einem Inselmechanismus geschieht, d.h. am Rand der adsorbierten Phase. An W(100) zeigen die gleichen Adsorbate abstoßende Wechselwirkungen und verhalten sich bei kleinen Bedeckungsgraden wie ein adsorbiertes Gas [13].

1.2 Modelle des Desorptionsvorgangs

Die Bildung von Adsorbatschichten auf einem Fremdsubstrat kann mit den Vorgängen beim Kristallwachstum verglichen werden. Der Unterschied liegt darin, daß bei der Adsorption das Substrat vom Adsorbat verschieden ist, und deshalb die Wechselwirkungen zwischen Adsorbat und Substrat nicht die gleichen sind wie die im Adsorbat. Die Vorstellungen über den Mechanismus der Kristallisation lassen sich trotzdem auf die Adsorption anwenden.

Im Kristallisationsmodell von Kossel und Stranski [14,15] lassen sich die Bewegungen der Atome unterteilen in Bewegungen parallel und senkrecht zur Kristalloberfläche. Bei der elektrochemischen Adsorption verläuft die Bewegung parallel zur Oberfläche, die Oberflächendiffusion (d), senkrecht zum angelegten elektrischen Feld und wird deshalb davon nicht beeinflußt. Die Bewegung senkrecht zur Oberfläche, der Durchtritt (t) durch die Doppelschicht, verläuft in Richtung des Potentialgradienten und ist eine Funktion der Potentialdifferenz zwischen Elektrode und Elektrolyt(Abb. 1.1a). Durch diese beiden Prozesse wird die Adsorptionsgeschwindigkeit und ihre Potentialabhängigkeit bestimmt. Der Adsorptionsmechanismus hängt davon ab, welcher Vorgang langsamer ist. Da Diffusionsvorgänge im Elektrolyten die Messung der Desorption weniger beeinflussen als die der Adsorption, wurde experimentell vorwiegend die Desorption untersucht. Die folgenden kinetischen Modelle werden deshalb für die Desorption dargestellt, für die Adsorption gelten sie sinngemäß.

Mechanismus I $\quad C \xrightarrow{t} S$

Im einfachsten Fall herrschen keine Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Atomen. Dann kann der Durchtritt in die Lösung (S) direkt vom Adsorptionsplatz aus stattfinden. Da keine Oberflächendiffusion erforderlich ist, ist der Durchtritt geschwindigkeitsbestimmend. Die Desorptionsgeschwindigkeit hängt vom Elektrodenpotential und der Zahl der adsorbierten Teilchen ab.

Mechanismen bei Phasenbildung im Adsorbat

Bei starken Anziehungskräften im Adsorbat erfordert der Ausbau der ersten Atome aus der geordneten Struktur A oder B eine hohe Aktivierungsenergie, und die Desorption wird erst nach einer zweidimensionalen Lochkeimbildung stattfinden. Die Keimbildung ist nicht erforderlich, wenn die adsorbierte Schicht Störstellen enthält, an denen die Auflösung beginnen kann. Der weitere Desorptionsvorgang hängt davon ab, ob der Ausbau aus dem Oberflächengitter, die Diffusion auf der Oberfläche oder der Durchtritt geschwindigkeitsbestimmend ist.

Mechanismus II $\quad A,B \xrightarrow{t} S$

Bei einem langsamen Gitterausbau oder bei gehemmter Diffusion gehen die Atome direkt vom Rand des gebildeten Lochs in den Elektrolyten über. Die Desorptionsgeschwindigkeit ist dann von der Zahl der Atome in einer Randposition bzw. von der Randlänge abhängig.

Mechanismus III $\quad A,B \xrightarrow{d} C \xrightarrow{t} S$

Bei schneller Oberflächendiffusion diffundieren die Atome vom Rand des Loches auf die schon freie Fläche, und es stellt sich ein Gleichgewicht zwischen den Atomen in der geordneten Struktur und denen auf der freien Fläche (Struktur C) ein. Da die Aktivierungsenergie des Durchtritts von Struktur C wegen der kleineren Zahl der nächsten Nachbarn geringer ist als die des Durchtritts vom Rand oder aus der intakten Struktur A oder B, findet der Durchtritt von Struktur C aus statt. Dieser Prozeß entspricht dem Kristallationsmodell von Kossel und Stranski [14,15]:

$$\text{Halbkristallage} \xrightarrow{d} \text{Stufenlage} \xrightarrow{d} \text{ad-Atom} \xrightarrow{t} \text{Lösung}$$

1.2.1 Potential-Zeitbeziehungen bei galvanostatischen Messungen

Die Untersuchung der Desorptionskinetik erfolgt entweder nach dem galvanostatischen oder nach dem potentiostatischen Verfahren. Bei

galvanostatischen Messungen wird ein konstanter Stromfluß durch die Elektrode erzwungen, so daß die Desorptionsgeschwindigkeit konstant ist. Die Überspannung, die nötig ist, den Stromfluß aufrecht zu erhalten, wird als Funktion der Zeit oder der geflossenen Ladung gemessen. Die Potential-Zeitkurven unterscheiden sich für die drei Desorptionsmechanismen.

Mechanismus I

Kann die Desorption von jeder Stelle des Adsorbats aus stattfinden (Langmuir-Isotherme), ist die Desorptionsgeschwindigkeit von der Zahl Γ der pro cm^2 adsorbierten Teilchen abhängig.

$$\Gamma = \frac{1}{z\, e_o}(Q_m - Q_{des}) \qquad Q_{des} = it \tag{1.1}$$

Hierbei ist Q_m die zur Desorption der gesamten Schicht C notwendige Ladung und Q_{des} die bis zum jeweiligen Zeitpunkt geflossene Desorptionsladung. Die Abhängigkeit der Überspannung η von der Stromdichte i und damit der Reaktionsgeschwindigkeit ist durch die Tafelgleichung gegeben:

$$\eta = b \lg \frac{i}{i_o} \quad \text{für } \eta > \frac{kT}{ze_o} \tag{1.2}$$

$$i = ze_o \frac{d\Gamma}{dt} = ze_o \Gamma i_o \cdot 10^{\eta/b} \tag{1.3}$$

Mit Gl. 1.1 ergibt sich daraus:

$$\eta = b \lg \frac{i}{i_o} - b \lg (Q_m - Q_{des}) \tag{1.4}$$

Die Überspannung steigt also mit wachsender Desorptionsladung und damit mit der Zeit an.

Mechanismus II

Da der Durchtritt am Rand zwischen der intakten Struktur A oder B und der freien Fläche abläuft, ist die Überspannung durch den Strom pro Einheit der Randlänge l gegeben.

$$i_l = I/l \qquad (1.5)$$

Die freie Fläche pro cm^2 der Substratoberfläche, θ_f, ist proportional zur Desorptionsladung.

$$\theta_f = Q_{des}/Q_m \qquad (1.6)$$

Waren zu Beginn der Desorption n Keime vorhanden, gilt bei gleichmäßigem und kreisförmigem Wachstum der einzelnen Desorptionsstellen für ihren gesamten Umfang:

$$l = 2\pi n(\theta_f/n\pi)^{1/2} = (4\pi n Q_{des}/Q_m)^{1/2} \qquad (1.7)$$

Mit der Tafelbeziehung Gl. 1.2 ergibt sich somit für die Überspannung

$$\eta = b \lg i/i_{o1} + \frac{b}{2} \lg \frac{Q_m}{4\pi n} - \frac{b}{2} \lg Q_{des} \qquad (1.8)$$

Hiernach fällt die Überspannung während der Desorption exponentiell mit der Desorptionsladung bzw. mit der Zeit ab. Die Beziehung gilt allerdings nur für kleine Desorptionsladungen. Bei fortschreitender Desorption überlappen sich die einzelnen Desorptionsbezirke und die Gleichung für die Randlänge, Gl. 1.7, wird ungültig.

Mechanismus III

Hier wandelt sich Struktur A oder B durch Diffusion in Struktur C um, von der aus der Durchtritt erfolgt. Ist die Oberflächendiffusion langsamer als der Durchtritt, desorbieren die Atome, sobald sie den Rand der geordneten Struktur verlassen haben. In diesem Fall ist der Mechanismus nicht von Mechanismus II zu unterscheiden. Ist dagegen die Diffusion schneller als der Durchtritt, steht Struktur A oder B im Gleichgewicht mit C:

$$r_C/r_B = Q_{mC}/Q_{mB} = K \qquad (1.9)$$

Q_{mB} und Q_{mC} sind die Ladungen, die zur Ausbildung einer kompletten Schicht der jeweiligen Struktur nötig sind. Die Desorptionsladung setzt sich zusammen aus dem von Struktur B desorbierten Anteil abzüglich der Ladung, die in Struktur C adsorbiert bleibt:

$$Q_{des} = (1 - \theta_B)\, Q_{mB} - \theta_C Q_{mC} \qquad (1.10)$$

Da die Desorption nur von dem mit C besetzten Flächenanteil stattfindet, muß die für diesen Flächenanteil wirksame Stromdichte in die Tafelgleichung eingesetzt werden:

$$i_C = i/\Theta_C \qquad \Theta_C = 1 - \Theta_B \tag{1.11}$$

$$\Theta_C = Q_{des}/(1 - K)Q_{mB} \tag{1.12}$$

$$\eta = b \lg i/i_{oC} + b \lg (1 - K)Q_{mB} - b \lg Q_{des} \tag{1.13}$$

Auch hier fällt die Überspannung exponentiell mit der Desorptionsladung ab, aber schneller als bei einem Vorgang nach II. Überlappungen der einzelnen Bezirke von C haben auf den Spannungs-Zeitverlauf keinen Einfluß. Wird allerdings mit fortschreitender Desorption der Radius der Desorptionsbezirke so groß, daß sich das Gleichgewicht $A,B \rightleftharpoons C$ nicht mehr durch Diffusion einstellen kann, geht Mechanismus III in Mechanismus II über.

1.2.2 Strom-Zeitbeziehungen bei potentiostatischen Messungen

Bei potentiostatischen Umschaltmessungen wird das Potential der sich im Gleichgewicht befindenden Elektrode sprunghaft geändert und der Strom, der zur Einstellung des neuen Gleichgewichts fließt, als Funktion der Zeit gemessen.

Mechanismus I

Nach dem Langmuir-Modell ist die Desorptionsgeschwindigkeit proportional zur Zahl der adsorbierten Teilchen und fällt wie bei einer Reaktion 1. Ordnung exponentiell mit der Zeit ab. Die Stromdichte beim Bedeckungsgrad $\Theta = 1$, i_C, stellt die potentialabhängige Geschwindigkeitskonstante dar.

$$i = - dQ/dt = i_C \, \Theta \tag{1.14}$$

Mit

$$\Theta = \frac{Q}{Q_m} = \frac{Q_m - \int i dt}{Q_m} \tag{1.15}$$

ergibt sich

$$di/dt = -i_C \cdot i/Q_m \tag{1.16}$$

und schließlich

$$i = i_C \exp(-i_C t/Q_m) \tag{1.17}$$

Durch Integration des Stroms mit der Randbedingung $Q_{des}(t = 0) = 0$ erhält man die desorbierte Ladung als Funktion der Zeit.

$$Q_{des} = Q_m\left[1 - \exp(-i_C t/Q_m)\right] \tag{1.18}$$

Der Zusammenhang zwischen Stromdichte und Desorptionsladung ergibt sich aus Gl. 1.14 und 1.15.

$$i = i_C\left(1 - \frac{Q_{des}}{Q_m}\right) \tag{1.19}$$

Mechanismus II

Für den Fall des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts am Rand von Oberflächenbezirken wurden die Stromzeitkurven von Bewick, Fleischmann und Thirsk [16,17] unter Berücksichtigung der Überlappung nach der Avrami-Beziehung [18] abgeleitet. Es wurden zwei Fälle unterschieden:

Sofortige Keimbildung

Die Keime, an denen die Desorption beginnt, sind z.B. durch Störstellen in der Oberflächenstruktur vorhanden oder werden im Moment des Potentialsprungs gebildet. Im weiteren Verlauf bleibt ihre Zahl N_o konstant. Die Strom-Zeitbeziehung mit i_1, dem potentialabhängigen Strom pro Einheit der Randlänge lautet [16,17]:

$$i = \frac{2\pi N_o i_1^2}{Q_m} \cdot t \cdot \exp\left(-\frac{\pi N_o i_1^2}{Q_m^2} t^2\right) \tag{1.20}$$

Zur Zeit $t = 0$ ist der Strom $i = 0$, er steigt dann anfangs linear mit der Steigung

$$(di/dt)_{t=0} = 2\pi N_o i_1^2 / Q_m \tag{1.21}$$

an und erreicht ein Maximum zur Zeit t_{Pk} mit dem Strom i_{Pk}

$$t_{Pk} = \frac{Q_m}{i_1} (2\pi N_o)^{-1/2} \quad , \quad i_{Pk} = i_1 (2\pi N_o/e)^{1/2} \qquad (1.22)$$

Die desorbierte Ladung zur Zeit des Maximus beträgt

$$Q_{Pk} = Q_m (1 - e^{-1/2}) = i_{Pk} t_{Pk} (e^{1/2} - 1) \qquad (1.23)$$

Sie ist demnach für eine gegebene Adsorptionsstruktur eine Konstante und hängt nicht von der Größe des potentistatischen Spannungssprungs ab. Nach dem Maximum fällt die Strom-Zeitkurve ähnlich einer Exponentialfunktion asymptotisch auf i = 0 ab.

Progressive Keimbildung

Bei diesem Mechanismus beginnt die Keimbildung mit dem Potentialsprung und setzt sich dann mit der Keimbildungsgeschwindigkeit N' innerhalb der geordneten Struktur fort. Die Strom-Zeitbeziehung lautet dann [16,17]:

$$i = \frac{\pi N' i_1^2}{Q_m} t^2 \exp\left(-\frac{\pi N' i_1^2}{3Q_m^2} t^3\right) \qquad (1.24)$$

Die Funktion ähnelt einer Gauß'schen Glockenkurve. Zu Beginn der Desorption ist der Strom i = 0 und seine zeitliche Änderung di/dt = 0. Er steigt dann immer stärker an und erreicht das Maximum bei

$$t_{Pk} = (2Q_m^2/\pi N' i_1^2)^{1/3} \qquad (1.25)$$

$$i_{Pk} = (4\pi N' i_1^2 Q_m/e^2)^{1/3} \qquad (1.26)$$

$$Q_{Pk} = Q_m (1 - e^{-2/3}) = i_{Pk} t_{Pk} (e^{2/3} - 1)/2 \qquad (1.27)$$

Wieder ist die Ladung am Maximum unabhängig von der Desorptionsgeschwindigkeit.

Mechanismus III

Steht Struktur A oder B im Gleichgewicht mit C, so wächst bei der Desorption der geordneten Strukturen der Flächenanteil von C.

$$- d\theta_B/dt = d\theta_C/dt \tag{1.28}$$

$$i = dQ_{des}/dt = - Q_{mB} d\theta_B/dt - Q_{mC} d\theta_C/dt \tag{1.29}$$

Findet die Desorption nur über Struktur C statt, gilt für den Strom mit der potentialabhängigen Konstanten i_C

$$i = i_C \theta_C \tag{1.30}$$

Daraus folgt mit Gl. 1.9

$$\theta_C = \frac{Q_{mB} (1 - K)}{i_C} \cdot \frac{d\theta_C}{dt} \tag{1.31}$$

Hieraus erhält man durch Integration mit der Randbedingung $\theta_C(t = 0) = \theta_o$

$$\theta_C = \theta_o \exp \left(\frac{i_C}{(1-K)Q_{mB}} t\right) \tag{1.32}$$

Hierbei ist θ_o der zu Beginn der Desorption durch Keime oder Störstellen vorhandene Bedeckungsgrad von Struktur C. Für den Strom bei der potentiostatischen Desorption gilt dann mit Gl. 1.30

$$i = i_C \theta_o \exp \left(\frac{i_C}{(1-K)Q_{mB}} t\right) \tag{1.33}$$

Nach diesem Mechanismus beträgt die Stromdichte zu Beginn der Desorption:

$$i(t = 0) = i_C \theta_o \tag{1.34}$$

Die Anfangssteigung ist bei niedrigem θ_o klein.

$$(di/dt)_{t = 0} = i_C^2 \theta_o/(1-K)\, Q_{mB} \tag{1.35}$$

Der Strom steigt exponentiell an und erreicht bei $\theta_B = 0$ bzw. bei $\theta_C = 1$ seinen höchsten Wert.

$$i_{Pk} = i_C \tag{1.36}$$

$$t_{Pk} = \frac{(1-K)\, Q_{mB} \ln 1/\theta_o}{i_C} \tag{1.37}$$

Die Desorption der geordneten Struktur ist damit beendet, und bei genügend hohem Potential beginnt die Desorption von Struktur C nach dem Mechanismus I, d.h. die Stromdichte fällt exponentiell mit der Zeit ab. Durch Integration von Gl. 1.33 mit der Randbedingung $Q_{des}(t=0) = 0$ erhält man

$$Q_{des} = \Theta_o(1-K)Q_{mB}\left[-1 + \exp\left(\frac{i_C\, t}{(1-K)Q_{mB}}\right)\right] \qquad (1.38)$$

Daraus ergibt sich für die Desorptionsladung bei $\Theta_B = 0$ und $\Theta_C = 1$

$$Q_{Pk} = (1 - \Theta_o)\,(1 - K)\,Q_{mB} \qquad (1.39)$$

Kombiniert man schließlich Gl. 1.33 mit Gl. 1.38, ergibt sich für die Stromdichte als Funktion der Desorptionsladung eine lineare Beziehung:

$$i = \frac{i_C\, Q_{des}}{(1-K)Q_{mB}} + i_C\, \Theta_o \qquad (1.40)$$

Sie gilt für Ladungen Q_{des} kleiner als Q_{Pk}. Für höhere Ladungen fällt der Strom nach Gl. 1.19 (Mechanismus I) linear ab.

1.3 Bisherige elektrochemische Untersuchungen

Die ersten Untersuchungen der Adsorption an Einkristallen wurden von Hilbert et al. [19-21] im System Ag(hkl)/Tl^+ durchgeführt. Im Gegensatz zu späteren Messungen von Bewick [22] und Koppitz [23] sind die Peakpotentiale der potentiodynamischen Kurven auf allen drei Flächen gleich, andererseits unterscheiden sich die Ladungen, die bei der Adsorption fließen. Der Unterschied in der Zahl der adsorbierten Atome wird durch die Ausbildung von Oberflächenstrukturen mit Hilfe eines Übergittermodells erklärt. Auch im System Ag(hkl)/Pb^{2+} findet Hilbert [24] unterschiedliche Adsorptionsladungen an den verschiedenen Flächen, die trotz des erheblichen Radienunterschieds zwischen Ag und Pb durch epitaktische Monoschichten erklärt werden.

Im System Au(hkl)/Pb^{2+} dagegen, das von Adzic und Yeager [25] unter-

sucht wurde, unterscheiden sich die insgesamt adsorbierten Ladungen nicht, aber die potentiodynamischen Kurven variieren in Peakzahl und Peaklage. Reflektionsspektren der Adsorptionsschichten deuten darauf hin, daß der scharfe Peak an der (111)-Fläche mit einer Phasenumwandlung in der adsorbierten Schicht verbunden ist.

Bewick und Thomas [22] finden im System Ag(hkl)/Tl^+ eine Zweischichtenadsorption im Unterpotentialbereich, wobei beide Schichten auf allen Flächen die gleiche Ladung besitzen. Die potentiodynamischen Stromspannungskurven sind recht komplex und unterscheiden sich für die einzelnen Flächen. Bei potentiostatischen Umschaltmessungen erfolgt die Abscheidung der zweiten Monoschicht nach einer Induktionsperiode, die eine Phasenbildung wahrscheinlich macht. Für eine Phasenbildung spricht auch die Änderung der optischen Konstanten während der Adsorption. Im System Ag(hkl)/Pb^{2+} schließen Bewick und Thomas [26] aus Plateaus in Strom-Zeitkurven auf Phasenbildung während der Ausbildung der Monoschicht.

Die Phasenbildung im Adsorbat wird von Jüttner et al. [27] angezweifelt. Nichtmonotone Strom-Zeitkurven bei potentiostatischen Umschaltmessungen können bei einer genügend flachen Adsorptionsisotherme auch ohne Phasenbildung auftreten. Der Wechselwirkungsparameter der Frumkinisotherme [28] wurde im System Ag(111)/Pb^{2+} und Tl^+ zu 3,7 bzw. 3,8 bestimmt und ist damit kleiner als 4, wie es für eine Phasenbildung notwendig wäre.

Von Herrmann et al.[29] wurde die Kinetik der Metallionenadsorption in den Systemen Au(poly) und (111)/Ag^+, Tl^+ und Pb^{2+} mit einer Kleinsignal-Kurzzeit-Polarisationstechnik untersucht. In den untersuchten Systemen ist der Durchtritt gehemmt, wobei eine Beteiligung der Oberflächendiffusion am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt nicht ausgeschlossen werden kann. Die Austauschstromdichte der Adsorption liegt deutlich unter der des Adsorbatmetalls.

Potentiodynamische Messungen der Adsorption in den Systemen Ag (hkl)/Tl^+, Pb^{2+} und Bi^{3+} wurden von Koppitz [23,30] durchgeführt.

Die Systeme unterscheiden sich in der Thermodynamik und Kinetik der Adsorption. Bei Pb^{2+} und Bi^{3+} wird im Unterpotentialbereich auf allen untersuchten Flächen eine dichtgepackte Monoschicht erreicht, während die Ladungen im System Ag(111), (100)/Tl^{+} je nach Adsorptionsdauer und Thalliumionenkonzentration bis zum fünffachen einer Monoschicht anwachsen können. Im System Ag(hkl)/Bi^{3+} ist im Gegensatz zu den anderen untersuchten Systemen die Desorption deutlich stärker gehemmt als die Adsorption.

1.4 Auswahl der Systeme

Bei der elektrochemischen Untersuchung der Adsorption soll sich das Elektrodenmaterial im Potentialbereich der Adsorption wie eine ideal polarisierbare Elektrode verhalten. Diese Voraussetzungen erfüllt Gold besonders gut. Im Bereich von 0 bis 1,3 V/NWE findet keine elektrochemische Reaktion statt. Auch unterhalb von 0 V ist es noch geeignet, weil keine Wasserstoffadsorption stattfindet und die Wasserstoffüberspannung hoch ist. Besonders brauchbar ist Gold auch deshalb, weil die Kristallflächen im Elektrolyten stabil sind und die Oberfläche durch die Bildung monomolekularer Oxidschichten in der Messzelle gereinigt werden kann. Aufgrund der schnellen Rekristallisation entspricht die Oberfläche nach der Reduktion wieder der niedrig indizierten Ausgangsfläche [31].

Als Adsorbat kommen nur Metalle in Frage, die im Potentialbereich zwischen Wasserstoffentwicklung und Goldoxidbildung adsorbiert werden und die außerdem unter den gegebenen Bedingungen keine Legierungen mit Gold bilden. Von den an polykristallinem Gold untersuchten Adsorbaten Ag [21,32,33], Cu [21,32,34,35], Tl [21,32,34-36], Pb [21,35,37-41], Sb [34-42], Bi [42,43] und Cd [40-44] bildet nur Cd im Unterpotentialbereich Legierungen [44] und die Kristallstruktur wird dadurch zerstört. Bei den anderen Adsorbaten findet, zumindest solange die adsorbierte Menge eine Monoschicht nicht überschreitet, keine Legierungsbildung statt.

Um Probleme mit der diffusen Doppelschicht auszuschließen, sollte

mit einem Überschuß an Leitelektrolyt gearbeitet werden. Aufgrund von Mischadsorption [45] kann das Leitsalz die Adsorption beeinflussen. Besonders Chloridionen [22,45,46], aber auch Sulfat- und Nitrationen [47,48] haben einen deutlichen Effekt auf die Adsorption. Am geeignetsten erscheint Perchlorsäure als Elektrolyt, da das Perchloration nicht adsorbiert wird und auch keine Neigung zur Komplexbildung mit den zu adsorbierenden Ionen zeigt [49]. Die wichtigsten Daten der Adsorbate und der Einkristallflächen sind in Tab. 1.1 und 1.2 zusammengestellt.

	r/Å	Kristallstr.	ε_o/V	X	Φ/eV	H_S/kJ Mol^{-1}
Au	1,44	kfz	1,49	2,4	4,78	368
Ag	1,44	kfz	0,799	1,9	4,30	284
Cu	1,28	kfz	0,337	1,9	4,70	338
Tl	1,70	hex	-0,336	1,8	4,02	182
Pb	1,75	kfz	-0,126	1,8	4,18	195
Sb	1,44	rhomb	0,212	1,9	4,56	265
Bi	1,55	rhomb	0,215	1,9	4,36	210

Tab. 1.1 Daten der Adsorptionssysteme

	$n/10^{14} cm^{-2}$	$ne_o/\mu Ccm^{-2}$	PZC/V
Au(111)	13,9	223	0,50
Au(100)	12,1	193	0,38
Au(110)	8,5	136	0,19

Tab. 1.2 Daten der Goldeinkristallflächen

r: Atomradius aus dem kürzesten Abstand im Gitter [50]
Kristallstruktur [50]
kfz: kubisch flächenzentriert, hex: hexagonal,
rhomb: rhomboedrisch
ε_o: Standardpotential nach Pourbaix [51]
X : Elektronegativität nach Pauling [52]
Φ : Elektronenaustrittsarbeit nach Trasatti [53]
H_S : Sublimationswärme nach Brewer [54]
n : Anzahl der Oberflächenatome pro cm^2
PZC: Lippmannpotential nach Hamelin (geg.NWE)[55]

2. Experimenteller Teil

2.1 Herstellung der Einkristalle

Die Einkristalle wurden aus 99,999 % Gold (Heräus) nach dem Czochralski-Verfahren in einem Phillips-Vauumofen-System PH 1100 gezogen. In einem Vakuumkessel, der mit einer Öldiffusionspumpe auf 10^{-5} mbar evakuiert werden konnte, wurde das Gold in einem Graphittiegel (RWO Fa. Ringsdorff) durch Induktionsheizung mit Hochfrequenz (1 MHz) aufgeschmolzen und entgast. Der danach folgende Kristallziehvorgang erfolgte in einer Wasserstoffatmosphäre von 130 mbar, um starkes Verdampfen des Goldes zu verhindern. Ein orientierter Kristallkeim wurde von oben in die Schmelze eingetaucht und danach mit einer Ziehgeschwindigkeit von 1 mm/min wieder herausgezogen. Der Durchmesser des entstehenden Kristalls konnte durch die Temperatur der Schmelze bzw. durch die eingestrahlte Hochfrequenzenergie geregelt werden. Anfangs wurde der Durchmesser für eine Länge von 5 cm kleiner als 0,5 mm gehalten, damit Versetzungen auswachsen konnten, danach wurde er auf etwa 1 cm erhöht und möglichst konstant gehalten.

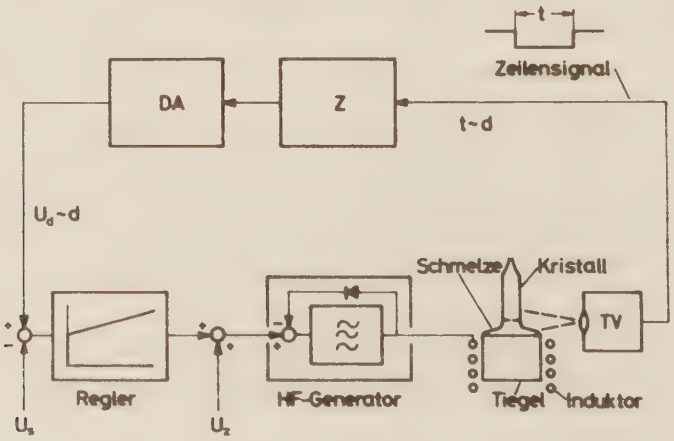


Abb. 2.1 Schematische Darstellung des Regelkreises bei der Kristallzüchtung

Bei Kristallen mit so großem Durchmesser hängt der Durchmesser sehr empfindlich von der eingestrahlten Energie ab. Es wurde deshalb eine von Bachmann und Kirsch [56] entwickelte Steuerung der Anlage zu einer Regelung erweitert. Den Signallaufplan des vermaschten Regelkreises mit Störgrößenaufschaltung zeigt Abb. 2.1. Mit einer Fernsehkamera (Grundig Fernauge) (TV) wird die Oberfläche der Schmelze und der wachsende Kristall von der Seite her beobachtet. Aus dem Bildsignal wird die Zeile ausgeblendet, die der Phasengrenze Kristall-Schmelze entspricht. Da der glühende Kristall heller ist als die Umgebung, enthält dieses Zeilensignal einen Spannungssprung, dessen Dauer t dem Kristalldurchmesser proportional ist. Mit einem digitalen Zähler (HP 3526A) (Z) und einem Digital-Analogwandler (HP 580A) (DA) wird dieses Zeitintervall in eine analoge Spannung (U_d) umgewandelt und auf einen Proportional-Integralregler gegeben. Hier wird die dem Durchmesser proportionale Spannung mit einem Sollwert U_s verglichen und sein Ausgangssignal $U = K_p(U_d - U_s) + \frac{1}{T_n}\int(U_d - U_s)dt$ dem Hochfrequenzgenerator (HF) zugeführt. Dieser ist durch einen zweiten Regelkreis stabilisiert, so daß die Hochfrequenzamplitude am Induktor der Ausgangsspannung des Reglers folgt. Ein zu großer Kristalldurchmesser verlängert die Helltastzeit t des Zeilensignals, vergrößert damit die Eingangsspannung des Reglers, dessen Ausgangsspannung steigt und somit auch die Ausgangsleistung des Hochfrequenzgenerators. Dadurch erhöht sich die Temperatur der Schmelze und der Kristalldurchmesser nimmt ab.

Für eine hohe Konstanz des Kristalldurchmessers wäre es günstig, die Proportionalverstärkung K_p des Reglers möglichst groß zu wählen, so daß kleine Änderungen des Kristalldurchmessers weitgehend ausgeregelt werden. Da aber die Regelstrecke durch die thermische Zeitkonstante des Tiegels und des Kristalls verzögert reagiert, entsteht zwischen der Änderung der Heizleistung und der Änderung des Durchmessers eine Phasenverschiebung. Für die Frequenz, bei der diese Phasendrehung -180^0 erreicht, darf die Verstärkung des gesamten Regelkreises keinesfalls größer als 1 sein, da sonst das System ungedämpft zu schwingen beginnt. Für eine aperiodische Dämpfung von Durchmesserschwankungen sollte die Phasenverschiebung

bei der Verstärkung 1 nicht negativer als -90° sein. Eine beliebig genaue Einstellung des Durchmessers läßt sich also nicht erreichen. Eine bleibende Regelabweichung wird durch die Einführung eines Integralanteils zur Ausgangsspannung des Reglers vermieden. Die Ausgangsspannung des Integrators sinkt mit steigender Frequenz, seine Phasendrehung beträgt -90°. Deshalb muß bei einem Proportional-Integralregler die Zeitkonstante des Integrators T_n größer als die Zeitkonstante des zu regelnden Systems gewählt werden. Da diese in erster Näherung 250 s betrug, wurde T_n auf 300 s eingestellt; eine Abweichung ist also erst nach 5 min weitgehend ausgeregelt.

Bei wachsender Kristallänge wird der Wärmeverlust durch Abstrahlung und Konvektion immer größer, die Heizleistung muß deshalb kontinuierlich erhöht werden. Anstatt diese Erhöhung durch den Regler vornehmen zu lassen, was zu einer bleibenden Regelabweichung führt, wird zu der Ausgangsspannung des Reglers eine linear mit der Zeit wachsende Spannung U_z addiert, der Regler braucht dann nur noch die Abweichung von dieser Störgrößenkompensation zu erzeugen.
Mit Hilfe der Störgrößenaufschaltung ließ sich eine wesentliche Verbesserung der Regeleigenschaften erreichen und es konnten Einkristalle aus Kupfer, Silber und Gold mit einer Länge bis zu 20 cm gezogen werden, deren Durchmesser größer als 1 cm war und über die gesamte Länge um weniger als 0,1 mm schwankte.

Gegenüber Kristallen, die nach dem Bridgeman-Verfahren hergestellt sind, zeichnen sich diese Einkristalle durch eine hohe Versetzungsarmut aus. Die Versetzungsdichte der gezogenen Silbereinkristalle wurde von Pfundstein [57] durch Auszählen von Ätzgruben zu weniger als $10^4/cm^2$ bestimmt.

2.2 Bearbeitung der Kristalle

Es wurden drei Goldkristallstäbe gezogen, deren kristallographische Orientierung ((111),(100) und (110)) durch die Orientierung des Keims vorgegeben war. Sie wurden mit einer langsam laufenden Diamantsäge (Isomet) bei geringer Auflagekraft in etwa 2 cm lange

zylindrische Stücke zerteilt und nach Abätzen der durch den Sägevorgang gestörten Schicht in Königswasser in einem Spannfutter (Abb. 2.3) gefaßt. Damit wurden sie auf einem Goniometerkopf befestigt und auf einem Röntgengerät (Müller Mikro 91) nach dem Laue-Rückstrahlverfahren [58] genauer als $\pm$ 0,5° orientiert. Mit diesem Goniometerkopf konnten die Kristalle so in einer Funkenerosionsmaschine (Servomet SMD, Metals Research) befestigt werden, daß sich die Orientierung nicht änderte. Durch elektrische Entladungen zwischen dem Kristall und einer Planierkathode aus Messing in einem Kerosinbad wurde solange Material abgetragen, bis eine ebene Oberfläche erhalten wurde, deren Orientierung der gewünschten entsprach. Die Energie der Funken wurde während der Behandlung von 10^{-2} J auf 10^{-6} J herabgesetzt, so daß die Fläche immer glatter wurde. Die oberste Schicht des Kristalls ist durch die Schockwellen gestört und durch Kupfer und Zink aus der Planierscheibe sowie durch Kohlenstoff aus dem Kerosin verunreinigt. Um diese Zone, deren Tiefe weniger als 0,2 mm beträgt [59], zu entfernen, wurde der Kristall mit Tetrachlorkohlenstoff entfettet und mit seiner Oberfläche von oben auf konz. Salzsäure aufgesetzt. Durch einen anodischen Strom von 0,5 A/cm^2 wurde die gestörte Schicht innerhalb von 20 min abgeätzt. Dabei bleibt die Kristalloberfläche eben,und nach der Behandlung zeigt das Laue-Diagramm scharfe Punkte, deren Anordnung der gewünschten Orientierung entspricht. Die Oberfläche ist aber optisch matt und besitzt eine hohe Rauhigkeit.

Obwohl zur Erzielung glatter Oberflächen bei Einkristallen mechanische Polierverfahren verwendet wurden [19], erscheint eine elektrolytische Politur schonender für die Oberflächenstruktur. Der Kristall wurde deshalb in einer frisch bereiteten Lösung von 68 g Kaliumcyanid, 15 g Kalium-Natriumtartrat, 2,5 ml Ammoniaklösung und 18 ml konzentrierter Phosphorsäure pro Liter [60] mit einer anodischen Stromdichte von 1,5 bis 2 A/cm^2 bei 80° C 20 min lang poliert. Um während des Poliervorgangs eine gleichmäßige Diffusionsschicht vor der Oberfläche zu erhalten, wurde der Kristall von oben auf den Elektrolyten aufgesetzt und mit 10 Umdrehungen pro Sekunde um seine Achse gedreht. Da entstehende Gasblasen hierbei

unter der Oberfläche gefangen wurden, erwies es sich als günstig, die Rotation exzentrisch erfolgen zu lassen. Als Kathode diente ein Blech aus V4A-Stahl, das 1 cm unter der Elektrolytoberfläche angebracht war. Der Elektrolyt arbeitete recht unzuverlässig, so daß öfters mehrmals poliert werden mußte, aber andere Mischungen zeigten wesentlich schlechtere Resultate. Die schließlich erhaltenen Kristalloberflächen waren bis auf einige unter der Lupe erkennbare Ätzgruben spiegelglatt.

Nach dem Polieren wurden die Kristalle gründlich mit Aceton, konz. Salpetersäure und dreifach destilliertem Wasser gewaschen. Um eventuell noch adsorbierte Verunreinigungen zu entfernen und um noch vorhandene Gitterstörungen durch Rekristallisation zu beseitigen, wurden sie im Vakuum bei 850^{o} bis 900^{o} C mehrere Stunden lang ausgeheizt und langsam über Nacht wieder abgekühlt.

Die Oberfläche der Kristalle wurde mit einem Stereomikroskop (Wild) auf $\pm$ 1 % genau ausgemessen. Sie lag bei den in dieser Arbeit verwendeten Kristallen zwischen 0,8 und 1 cm^2.

2.3 Elektrische Messanordnung

2.3.1 Potentiodynamische Messungen

Das Prinzipschaltbild zur Aufnahme der potentiodynamischen Strom-spannungskurven zeigt Abb. 2.2a. Das Potential der Messelektrode (ME) wurde durch einen Potentiostaten (P) eingestellt. Er bestand aus einer hochohmigen Feldeffekttransistor-Eingangsstufe (Dual FET U232), einem Operationsverstärker (LM 748) und einer nachgeschalteten Leistungsendstufe, die Ausgangsströme über 0,3 A liefern

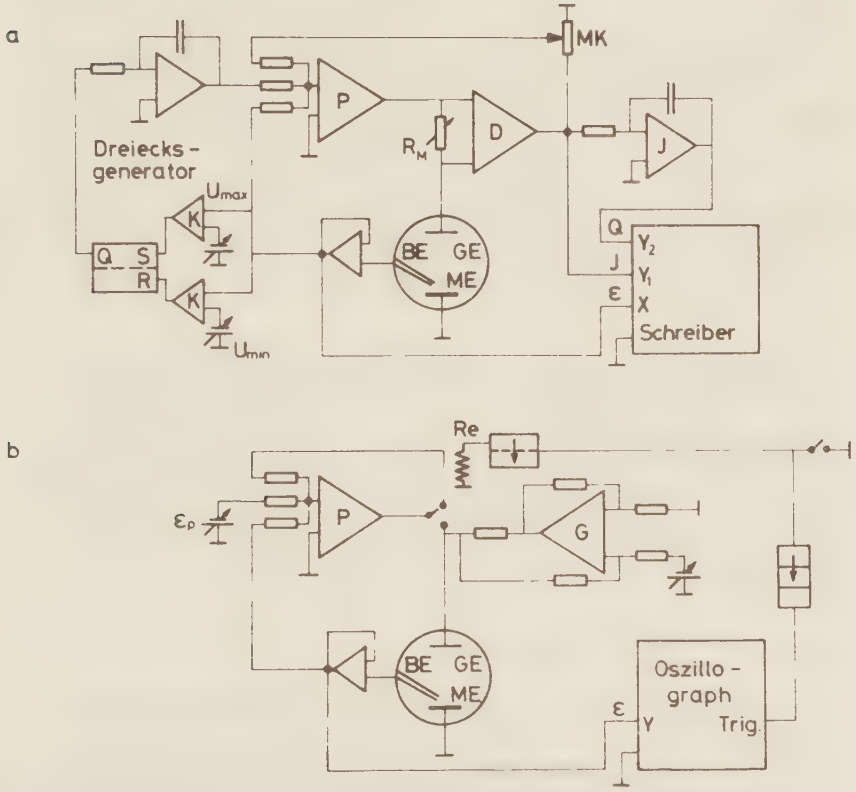


Abb. 2.2 Prinzipschaltbild der elektrischen Messanordnung für potentiodynamische Messungen (a) und galvanostatische Einschaltmessungen (b)

konnte. Die Anstiegszeit betrug 1V/ µs. Der durch die Zelle fliessende Strom wurde mit Hilfe eines Differenzverstärkers (D) an einem Messwiderstand R_M (10Ω -1 MΩ) als proportionale Spannung abgegriffen (Y_1) und mit einem Integrator (I) integriert. Dessen Ausgangssignal (Y_2) war der geflossenen Ladung proportional. Zur Kompensation des ohmschen Spannungsabfalls zwischen Bezugs- und Messelektrode konnte eine Mitkopplung (MK) des Potentiostaten mit einem Teil der an R_M abfallenden Spannung vorgenommen werden.

Die Potentialdifferenz zwischen Meßelektrode und Bezugselektrode (BE) wurde mit einem hochohmigen Impedanzwandler (Burr Brown 3307, Eingangsstrom < 20 pA) direkt an der Zelle praktisch stromlos gemessen und sowohl dem Potentiostaten als auch dem Dreiecksgenerator zugeführt. Der Steuerungsteil des Generators wurde von Lohrengel [61] entwickelt. Das Bezugselektrodenpotential wurde mit Hilfe von zwei Komparatoren (K) mit dem vorgegebenen Maximal- bzw. Minimalwert (U_{max} bzw. U_{min}) der Dreieckspannung verglichen und dementsprechend über ein RS-Flipflop ein Integrator angesteuert. Die Potentialvorschubgeschwindigkeit konnte unabhängig von der Amplitude des Dreiecksignals zwischen 0,1 mV/s und 10 V/s eingestellt werden.

Bei Vorschubgeschwindigkeiten bis 50 mV/s wurde sowohl der Strom und auch das Integral, die Ladung, direkt mit einem X Y_2-Schreiber (Hewlett-Packard 2FAM) in Abhängigkeit vom Elektrodenpotential aufgezeichnet. Bei kürzeren Messzeiten wurden die Kurven mit einem zweikanaligen digitalen Speicheroszillographen (Nicolet 1090, Einschub 92) registriert und nach der Messung auf dem XY-Schreiber ausgeschrieben.

2.3.2 Potentiostatische Messungen

Der Versuchsaufbau für die potentiostatischen Umschaltmessungen unterscheidet sich von dem für potentiodynamische Messungen nur dadurch, daß anstelle des Dreiecksgenerators zwei Spannungsquellen an den Potentiostaten angeschlossen wurden. Mittels eines Feldeffekttransistorschalters (DG 188 BA) konnte in weniger als 1 µs von einem Potential auf das zweite umgeschaltet werden. Die

Potentiale wurden mit einem Digitalvoltmeter (Keithley 171) kontrolliert und konnten über mehrere Stunden auf 0,1 mV gehalten werden.

Die Geschwindigkeit, mit der sich das Potential an der Zelle einstellt, hängt weniger von der Anstiegzeit des Potentiostaten ab, sondern ist vom maximalen Ausgangsstrom und der Doppelschichtkapazität abhängig. Bei einem Ausgangsstrom von 300 mA und einer Kapazität von 30 µF betrug sie etwa 10^4 V/s, so daß Spannungssprünge von 1 V frühestens nach 0,1 ms eingestellt waren. Da der Differenzverstärker zur Strommessung eine Einstellzeit (2 %) von 0,1 ms besaß, ergibt sich auch hierdurch eine Begrenzung der Zeitauflösung, so daß zuverlässige Messungen nur für Zeiten > 0,2 ms möglich waren.

Bei hohen Strömen ist der ohmsche Spannungsabfall zwischen Bezugs- und Meßelektrode nicht mehr zu vernachlässigen. Der Elektrolytwiderstand (ca. 1,2 - 1,6 Ω) wurde deshalb jeweils durch galvanostatische Einschaltmessungen auf 0,1 Ω genau bestimmt und der Potentiostat entsprechend mitgekoppelt. Dieser Fehler in der Mitkopplung macht sich bei Strömen von 100 mA mit einem Potentialfehler von 10 mV bemerkbar. Dadurch ändert sich zwar die Form der Strom-Zeitkurven nicht wesentlich, aber die Stromdichte und die Desorptionsgeschwindigkeit können sich bis zu 30 % ändern. Die Stromdichte während der Messung sollte deshalb nicht zu hoch sein.

Der Strom sowie die durch Integration erhaltene Ladung wurden mit dem digitalen Speicheroszillographen als Funktion der Zeit aufgenommen. Die Auflösung des Oszillographen betrug bis zu 1µ s bzw. 1 mV. Auf einem XY-Schreiber konnte der Strom und die Ladung als Funktion der Zeit und auch der Strom als Funktion der Ladung ausgeschrieben werden.

2.3.3 Galvanostatische Messungen

Die Schwierigkeit bei galvanostatischen Einschaltmessungen besteht darin, nach der potentiostatischen Vorpolarisation möglichst schnell auf einen konstanten Strom umzuschalten. Eine praktisch verzögerungsfreie Umschaltung mit Halbleiterschaltern ist bei hohen Strömen und dem geforderten Widerstandsverhältnis zwischen

ein- und ausgeschaltetem Zustand nicht möglich, so daß als Umschalter ein quecksilberbefeuchtetes Reed-Relais (Claire HG32MT) (Re) benutzt wurde. Im allgemeinen wird der Stromgeber im Umschaltmoment(0,1 ms) im Leerlauf betrieben und sein Ausgang geht in die Vollaussteuerung. Beim Anschalten an die Zelle muß dann erst die Ausgangskapazität entladen werden. Um das zu vermeiden, wurde der Galvanostat (G) dauernd an die Zelle angeschlossen (Abb. 2.2b). Zur potentiostatischen Vorpolarisation wurde der Potentiostat parallel zum Stromgeber geschaltet. Da er mit der Zelle einen Regelkreis bildet, hält er trotz des fließenden Stroms das Potential der Meßelektrode konstant. Zum Umschalten auf galvanostatischen Betrieb wird der Potentiostat abgeschaltet, die Ausgangsspannung des Galvanostaten entspricht in diesem Moment genau der Zellspannung, Umschaltspitzen werden so vermieden. Das Zurückschalten auf potentiostatische Bedingungen geschieht erst nach der Messung, dabei auftretende Schaltspitzen stören nicht mehr. Die Anstiegszeit des Galvanostaten (7508 ELS) war in der gewählten Schaltung kleiner als 1µs.

Um die Kristalloberfläche nicht durch eine starke Oxidschichtbildung zu zerstören, mußten die galvanostatischen Ladungsmengen auf etwa 1 mC begrenzt werden. Bei Strömen über 1 mA beträgt die Meßzeit weniger als 1 s und kann von Hand nicht mehr genau genug geschaltet werden. Die Steuerung des Versuchsablaufs geschah deshalb mit einem quarzstabilisierten Zeitgeber [61], der auch den Triggerimpuls für den Oszillographen um die Anzugszeit des Relais verzögerte. Die Registrierung der Potential-Zeitkurven erfolgte wieder mit einem digitalen Speicheroszillographen.

2.4 Kristallhalterung und Meßzelle

Bei elektrochemischen Messungen an Einkristallelektroden tritt die Schwierigkeit auf, nur die gewünschte Fläche in Kontakt mit dem Elektrolyten zu bringen. Bei stabförmigen Kristallen ist das die kreisförmige Grundfläche, die Mantelfläche weicht von der gewünschten Orientierung ab und darf deshalb während der Messung nicht vom

Elektrolyten benetzt werden. Der Elektrolytkontakt wird durch Abdecken mit Glasröhrchen [62], Einschmelzen in Glas [63], Umhüllen mit Teflon oder Kel F [22,25,55,64-67] oder durch Einbetten in Kunstharze [19,68,69] vermieden.

Diese Verfahren sind nicht unproblematisch; häufig treten Undichtigkeiten auf [64-66,70]. Besseres Abdichten wird durch Einpressen der Elektrode in Kel F bei erhöhter Temperatur erreicht [64]. Dabei ist aber eine Störung des Kristallgitters zu befürchten, da beim Aufschrumpfen erheblicher Druck auf den Kristall ausgeübt wird. Dasselbe Problem tritt beim Aushärten von Kunstharzen auf. Darüber hinaus besteht hier die Gefahr der Verunreinigung des Elektrolyten durch herausgelöste Monomere des Harzes. Nach der Einbettung ist das Polieren oder Tempern der Kristalle nicht mehr möglich.

Mit einer Methode, die die Adhäsion des Elektrolyten an der Kristallfläche ausnutzt, können diese Schwierigkeiten umgangen werden. Diese Methode wurde ähnlich schon von Bachmann und Dohrmann angewandt [71]. Die Halterung der Kristalle erfolgt mit einem Spannfutter S aus Teflon (Abb. 2.3). Dieses ist mit einem Goldblech K

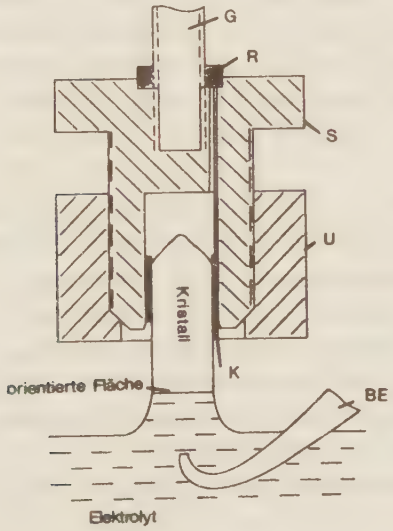


Abb. 2.3
Prinzip der Messanordnung
S: Spannfutter aus Teflon mit Überwurf U
K: Kontaktblech, leitend verbunden mit Kontaktring R
G: Gewindestab,
BE: Luggin-Kapillare der Bezugselektrode

ausgekleidet, welches den elektrischen Kontakt zum Potentiostaten herstellt. Der Kristallstab wird so in das Futter eingepaßt, daß das Ende mit der präparierten Oberfläche etwa 1 cm herausragt. Durch die geringe Anpreßkraft des Halters wird das Kristallgitter nicht wesentlich gestört, die Versetzungen entstehen außerdem an dem Ende des Kristalls, an dem keine Messungen stattfinden. Mit Hilfe eines vergoldeten Gewindestabs G, der in einem Gewinde am oberen Teil der Meßzelle läuft, kann der Halter mit der Elektrode so weit abgesenkt werden, bis das Kristallende den Elektrolyten berührt. Nachdem die Kristalloberfläche benetzt ist, wird der Kristall um einige Millimeter angehoben. Aufgrund der Oberflächenspannung bleibt der Elektrolyt an der orientierten Fläche haften und es bildet sich ein Flüssigkeitszylinder zwischen Kristall und Elektrolytoberfläche aus [72]. Obwohl im UHV frisch aufgedampfte Goldfilme vollständig von Wasser benetzt werden [73], besteht unter elektrochemischen Bedingungen selbst bei sauberstem Arbeiten ein Kontaktwinkel von 50 bis 60 Grad [73-76], so daß die senkrecht stehenden Seiten nicht benetzt werden. Die Zuverlässigkeit der Anordnung wurde durch kathodische Metallabscheidung und die Goldoxidbildung überprüft. Die mikroskopische Untersuchung nach der Metallabscheidung zeigte, daß sich nur an der orientierten Fläche Metall abgeschieden hatte und somit die Randflächen keinen elektrolytischen Kontakt hatten. Die Flächenspezifität der Oxidbildung und die Übereinstimmung mit den früher gemessenen Werten [31] bestätigt diese Feststellung.

Die Messungen wurden in einer auf 25 $\pm$ 0,1° C thermostatisierten Meßzelle aus Duranglas durchgeführt. Sie wurde vor Beginn der Messungen mit Chromschwefelsäure gereinigt und danach gründlich gewässert. Schließlich wurde die Zelle mit 1 n $HClO_4$ gespült und darauf mit dem Elektrolyten längere Zeit auf 90° C erwärmt. Noch am Glas adsorbierte Ionen werden dadurch ausgetauscht,und durch den kondensierenden Wasserdampf werden auch unzugängliche Stellen der Zelle gereinigt. Dieses Reinigungsverfahren wurde auch nach längeren Meßpausen und beim Wechsel des Elektrolytsystems durchgeführt.

Bevor ein Kristall in die Meßzelle eingesetzt wurde, wurde er mit Aceton (p.A.), konzentrierter Salpetersäure (p.A.) und dreifach destilliertem Wasser gründlich gewaschen. In der Zelle wurde er dann weiter dadurch gereinigt, daß 10 potentiodynamische Ladekurven im Bereich der Oxidbildung und -reduktion zwischen 1,0 V und 1,7 V durchgeführt wurden. Danach änderten sich die Kurven nicht mehr. Durch diese Vorbehandlung werden Verunreinigungen desorbiert oder oxidiert. Die Oberflächenstruktur der Kristalle ändert sich dadurch nicht [31]. Um die Oberfläche auch während der Messungen sauber zu halten, wurde dieser Reinigungsvorgang auch zwischen den Meßreihen durchgeführt.

Der Elektrolyt wurde vor den Messungen durch Einleiten von Reinststickstoff (99,995 %) von Luftsauerstoff befreit. Während der Messungen wurde Stickstoff über die Oberfläche des Elektrolyten geleitet, um eine Blasenbildung unter dem Kristall oder ein Abreißen des Elektrolyten zu vermeiden.

Als Gegenelektrode diente ein 1 x 2 cm großes Goldblech. Das Potential der Meßelektrode wurde gegen eine Quecksilbersulfatelektrode (Hg/Hg_2SO_4, 1 n H_2SO_4) gemessen. Diese war über einen Heber mit geschlossenem Glashahn mit der Luggin-Kapillare verbunden, um Eindiffusion von Sulfat- oder Quecksilberionen zu verhindern. Der Elektrolytfilm im Hahn gewährleistete eine genügende elektrische Leitfähigkeit (Widerstand kleiner als 10 kΩ). Um die Bezugselektrode nicht unnötig zu belasten und um schnelle Potentialänderungen gut messen zu können, wurde ein Impedanzwandler (Burr Brown 3307) unmittelbar an der Elektrode angebracht.

Zum besseren Vergleich der Adsorptionssysteme sind die Potentialangaben in dieser Arbeit nicht auf die Standardwasserstoffelektrode bezogen, sondern auf das reversible Nernst-Potential der entsprechenden Metallelektrode Me/Me^{z+} in gleicher Lösung. Um dieses zu bestimmen, wurde vor den Messungen das Metall elektrolytisch auf einem Golddraht abgeschieden und das Potential bei Stromlosigkeit gegen die Quecksilbersulfatelektrode gemessen. Auf diese Weise wurden Fehler des Bezugselektrodenpotentials, der Metallionen-

konzentration und durch Diffusionspotentiale eliminiert. Die mit einem Bezugselektrodenpotential von 0,680 V und unter Berücksichtigung eines Diffusionspotentials von 11 mV [61] berechneten Werte des Me/Me^{z+}-Potentials der verschiedenen Elektrolyte gegen die Standardwasserstoffelektrode sind in der folgenden Aufstellung angegeben:

	ε_h
Bi/ 10^{-3}m Bi^{3+}, 1m $HClO_4$	0,227 V
Cu/ 10^{-3}m Cu^{2+}, 1m $HClO_4$	0,244 V
Pb/ 10^{-3}m Pb^{2+}, 1m $HClO_4$	-0,227 V
Sb/$5\cdot10^{-4}$m Sb^{3+}, 1m $HClO_4$	0,151 V
Tl/$2\cdot10^{-3}$m Tl^{+}, 1m $NaClO_4$	-0,512 V

Diese Potentiale sind alle etwas negativer als die nach der Nernst-Gleichung berechneten, was darauf zurückzuführen ist, daß der Aktivitätskoeffizient bei der hohen Ionenstärke der Elektrolytlösungen kleiner als 1 ist.

2.5 Elektrolyt

Um Probleme mit der diffusen Doppelschicht auszuschließen, wurde in einem Überschuß an Leitelektrolyt gearbeitet. Die meisten Messungen wurden in 1 M $HClO_4$ als Leitelektrolyt durchgeführt. Er wurde aus 70 % Perchlorsäure (Suprapur, Merck) und aus Wasser hergestellt, das mit neutraler Kaliumpermanganatlösung gekocht und anschließend im Stickstoffstrom zweimal langsam destilliert worden war. Alle anderen Chemikalien waren p.A. (Merck oder Riedel de Haën).

Die wismuthaltigen Lösungen wurden entweder durch Auflösen von Bi_2O_3 erhalten, oder es wurde Wismut in Salpetersäure gelöst und mit Perchlorsäure abgeraucht, um die Nitrationen zu entfernen. Der Rückstand wurde dann in 1 M $HClO_4$ gelöst. Die nach den beiden Verfahren hergestellten Lösungen zeigten das gleiche Verhalten. Die Bi^{3+}-Konzentration lag zwischen 10^{-2} und 10^{-4} M, meist wurden 10^{-3} M - Lösungen verwendet. Die anderen Lösungen wurden durch Auflösen von $2{,}5 \cdot 10^{4}$ mol Sb_2O_3, 10^{-3} mol PbO oder 10^{-3} mol $Cu_2SO_4 \cdot 5H_2O$ in 1 l 1 M $HClO_4$ erhalten. Bei den Messungen zur Thalliumadsorption diente 1 M Natriumperchloratlösung, in der 10^{-3} mol/l Tl_2SO_4 gelöst waren, als Elektrolyt.

Der pH-Wert des perchlorsauren Elektrolyten betrug 0,06 [77], die Natriumperchloratlösung hatte einen pH von etwa 6.

3. Ergebnisse

3.1 Potentiodynamische Messungen

Bei der Aufnahme potentiodynamischer Stromspannungskurven (Dreieckspannungsmethode [78]) wird das Potential der Meßelektrode zwischen zwei vorgegebenen Grenzwerten mit einer konstanten Spannungsvorschubgeschwindigkeit $d\varepsilon/dt$ variiert und der sich einstellende Strom als Funktion des Potentials aufgezeichnet. Dieser Strom setzt sich zusammen aus dem kapazitiven Strom I_C zur Umladung der Doppelschichtkapazität C_D und dem Faraday'schen Strom I_F, der einen elektrochemischen Umsatz bewirkt. Bei reversiblen Adsorptionsprozessen verhält er sich wie ein Strom durch die Adsorptionskapazität C_{ad}:

$$I = I_C + I_F = (C_D + C_{ad})\, d\varepsilon/dt \qquad (3.1)$$

Die Form der Stromspannungskurven ist dann spiegelbildlich zur Potentialachse und der Ausdruck

$$I\, dt/d\varepsilon = C_D + C_{ad} \qquad (3.2)$$

hängt nicht von der Vorschubgeschwindigkeit ab. Die jeweils geflossene Ladung Q läßt sich während des Versuchs durch elektronische Integration oder nachträglich aus der Stromspannungskurve durch graphische Integration bestimmen:

$$Q = \int I\, dt = \int I \frac{dt}{d\varepsilon}\, d\varepsilon \qquad (3.3)$$

Dadurch, daß das Potential der Elektrode kontinuierlich geändert wird, werden die adsorbierten Teilchen je nach ihrer Adsorptionsenergie zu verschiedenen Zeiten desorbiert, die potentiodynamischen Kurven ähneln deshalb thermischen Desorptionsspektren [13,79], bei denen die Energie der Oberfläche durch Temperaturerhöhung gesteigert und die Desorptionsgeschwindigkeit anhand der Druckänderung gemessen wird.

Der Vorteil des potentiodynamischen Meßverfahrens ist, daß in den "Desorptionsspektren" kleine energetische Unterschiede im Adsorbat

deutlich sichtbar werden. Bei kleinen Vorschubgeschwindigkeiten $d\varepsilon/dt \rightarrow 0$, d.h. $I \rightarrow 0$ ist das Adsorptions-Desorptionsgleichgewicht eingestellt und Aussagen über die Thermodynamik der Adsorption sind möglich. Irreversible Reaktionen geben sich deutlich durch eine Unsymmetrie zwischen dem anodischen und dem kathodischen Kurventeil zu erkennen, außerdem hängt dann die Kurvenform der Spektren von der Vorschubgeschwindigkeit ab. Der Nachteil des potentiodynamischen Verfahrens liegt darin, daß kinetisch keine klar definierten Verhältnisse herrschen, da sich sowohl der Strom als auch das Elektrodenpotential ständig ändern.

Bei den experimentellen Kurven unterscheiden sich der anodische und der kathodische Teil auch bei kleinen Vorschubgeschwindigkeiten noch deutlich. Dies ist zum Teil darauf zurückzuführen, daß der Elektrolyt vor der Elektrodenoberfläche an Kationen verarmt, während des anodischen Kurventeils reichert sich der Elektrolyt mit desorbierten Kationen an. Da die Konzentration logarithmisch in das Elektrodenpotential eingeht, ist die Diffusionsüberspannung im kathodischen Teil wesentlich höher. Es wurde deshalb hauptsächlich die Desorption untersucht.

Vor Beginn der Messung wurde die Elektrode 1 bis 3 min lang bei $\varepsilon_r = 0$ gehalten. Während dieser Zeit stellte sich eine Gleichgewichtsbedeckung ein, und der Strom sank auf den hauptsächlich auf die Sauerstoffreduktion zurückzuführenden Grundstrom von ca. $0{,}1\,\mu\,Acm^{-2}$. Danach wird die Dreieckspannung im allgemeinen mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 20 mV/s eingeschaltet und das Desorptionsspektrum aufgezeichnet.

Die Desorptionsladung hing bei längeren Vorpolarisationszeiten nicht von der Zeit ab, sie war auch unabhängig von der Vorschubgeschwindigkeit. Weiterhin entsprachen die Teilkurven bei höherem Vorpolarisationspotential den Kurven mit $\varepsilon_p = 0$, so daß eine Legierungsbildung in allen Systemen auszuschließen war.

Wasserstoffentwicklung durch adsorbiertes Thallium stark gehemmt ist, sind die Störströme klein. Um das Potential der Wasserstoffelektrode zu negativeren Werten zu verschieben, wurde in neutraler 1 N Natriumperchloratlösung gemessen, außerdem wurde die Thalliumkonzentration auf $2 \cdot 10^{-3}$ M erhöht. Trotzdem sind die Störströme höher als in den anderen Systemen. Da außerdem das Thalliumion einwertig ist, sind die Desorptionsströme klein und damit die relativen Fehler bei der Strom- und Ladungsbestimmung größer.

Das System $Au(hkl)Pb^{2+}$

Auch das Standardpotential der Bleielektrode ist mit $\varepsilon_h = -0{,}22$ V negativer als das der Wasserstoffelektrode, aber die kinetische Hemmung der Wasserstoffentwicklung durch das adsorbierte Blei ist so groß, daß in 1 N Perchlorsäure gemessen werden kann. Die potentiodynamischen Desorptionskurven werden in Abb. 3.3 gezeigt. Sie stimmen ausgezeichnet mit den von Adzic und Yeager [25] gemessenen überein. Im Gegensatz zum System Au/Cu^{2+} sind die Desorptionsladungen unabhängig von der Struktur des Substrats, obwohl auch hier die Kurvenform davon abhängt.

Das System $Au(hkl)Sb^{3+}$

Antimonsalze sind selbst in starken Säuren weitgehend hydrolisiert und schlecht löslich, die Löslichkeit von Sb_2O_3 in 1 N Perchlorsäure beträgt nur $9 \cdot 10^{-4}$ Mol/l [51]. Es wurde deshalb eine $5 \cdot 10^{-4}$ M Lösung zur Messung verwendet (Abb. 3.4). Eine weitere Schwierigkeit ergibt sich dadurch, daß bei Potentialen $\varepsilon_r > 0{,}48$ V die Oxidation von Sb^{3+} zu schwerlöslichem Sb_2O_5 stattfindet, welches sich auf der Elektrode abscheidet. Auch in den Systemen Pb^{2+} und Tl^+ findet eine Oxidation zu PbO_2 bzw. Tl_2O_3 statt, aber erst bei Potentialen im Bereich der Goldoxidbildung, so daß die Desorption dadurch nicht gestört wird. Die Auswertung der Desorptionsspektren beim Antimon wurde auf den Bereich 0,4 V beschränkt. Da die Desorption bis zu diesem Potential noch nicht beendet ist, brauchen die gemessenen Spektren nicht vollständig zu sein.

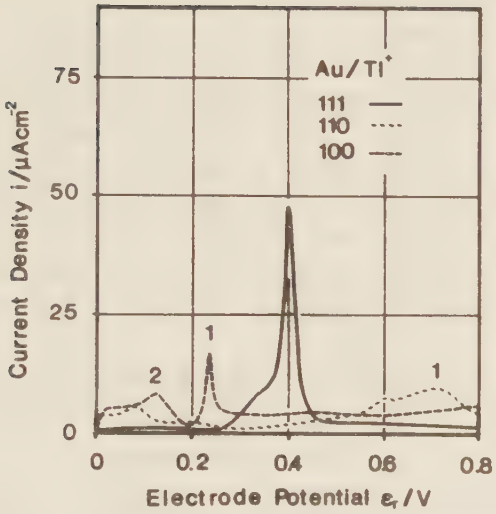


Abb. 3.2 Potentiodynamische Desorptionsspektren im System Au(hkl)Tl^+
$\varepsilon_r = \varepsilon - \varepsilon_{Tl/Tl^+}$, 1 M $HClO_4$ + 2 • 10^{-3} M Tl^+,
$d\varepsilon/dt$ = 20 mV/s

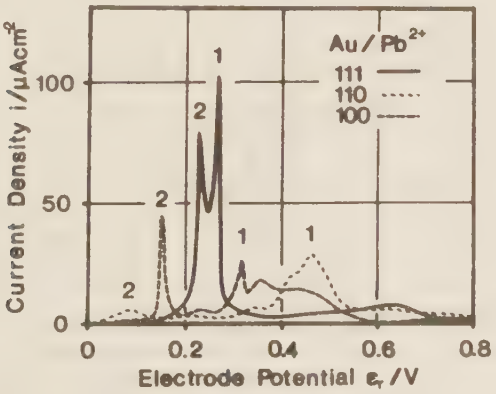


Abb. 3.3 Potentiodynamische Desorptionsspektren im System Au(hkl)Pb^{2+}
$\varepsilon_r = \varepsilon - \varepsilon_{Pb/Pb^{2+}}$, 1 M $HClO_4$ + 10^{-3} M Pb^{2+},
$d\varepsilon/dt$ = 20 mV/s.

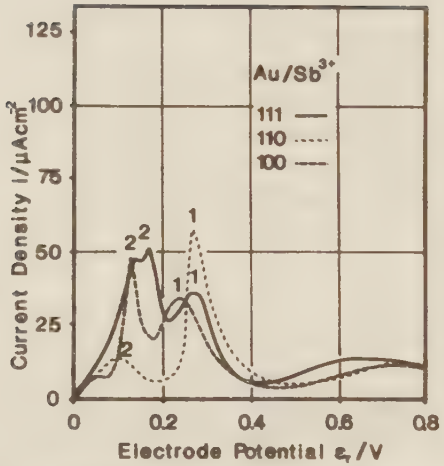


Abb. 3.4 Potentiodynamische Desorptionsspektren im System Au(hkl)/Sb^{3+}

$\varepsilon_r = \varepsilon - \varepsilon_{Sb/Sb^{3+}}$, 1 M $HClO_4$ + $5 \cdot 10^{-4}$ M Sb^{3+}, $d\varepsilon/dt$ = 20 mV/s

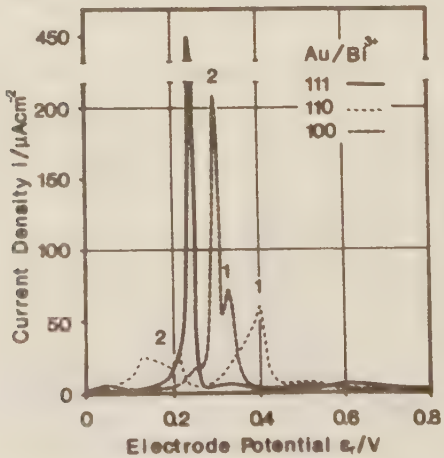


Abb. 3.5 Potentiodynamische Desorptionsspektren im System Au(hkl)/Bi^{3+}

$\varepsilon_r = \varepsilon - \varepsilon_{Bi/Bi^{3+}}$, 1 M $HClO_4$ + 10^{-3} M Bi^{3+}, $d\varepsilon/dt$ = 20 mV/s

Das System Au(hkl)Bi^{3+}

Da die Hydrolyse von Bi-Salzen nicht so ausgeprägt ist wie beim Antimon - in 1 N Perchlorsäure liegen 99 % der Wismutionen als Bi^{3+} vor [81] - konnten hier wieder 10^{-3} M Lösungen verwendet werden. Abb. 3.5 zeigt die anodischen Stromspannungskurven, bei denen besonders der sehr schlanke und hohe Peak auf der (111)-Fläche auffällt. Die Halbwertsbreite dieses Peaks beträgt nur 12 mV und in diesem Potentialintervall wird der größte Teil des adsorbierten Wismuts desorbiert. Die abfallende Flanke des Peaks ist besonders steil. Wie auch bei den anderen Systemen, mit Ausnahme des Kupfers, unterscheiden sich die Ladungen an den verschiedenen Kristallflächen kaum.

In Tab. 3.1 sind die charakteristischen Daten der fünf gemessenen Systeme für die Vorschubgeschwindigkeit von 20 mV/s zusammengestellt.

3.1.2 Einfluß der Vorschubgeschwindigkeit

Bei reversiblen Prozessen sollte sich eine Änderung der Vorschubgeschwindigkeit nur in der Größe des Stroms, nicht aber in einer Veränderung der Peaklage der potentiodynamischen Kurven bemerkbar machen. Abb. 3.6 zeigt die Adsorptions- und Desorptionsspektren im System Au(100)/10^{-3} M Bi^{3+} bei Vorschubgeschwindigkeiten von 1 mV/s, 100 mV/s und 10 V/s. Um die Kurven besser vergleichen zu können, wurde nach Gl. 3.2 die durch die Vorschubgeschwindigkeit dividierte Stromdichte als Ordinate verwendet. Der erste Desorptionspeak ist der Auflösung von metallischem Wismut zuzuordnen, darauf folgen, bei niedrigen Geschwindigkeiten deutlich erkennbar, drei Desorptionspeaks. Auch der kathodische Teil zeigt bei 1 mV/s drei Peaks, die gegen die Desorptionspeaks verschoben sind. Bei höheren Geschwindigkeiten verschieben sich aufgrund der höheren Stromdichte die anodischen Peaks zu höheren und die kathodischen Peaks zu niedrigeren Potentialen. Außerdem verschwimmt die Struktur des Spektrums wegen kinetischer Hemmungen und der Diffusionsüberspannung immer mehr. Die mit 10 V/s aufgenommenen Kurven enthalten außerdem erhebliche Anteile von ohmschen Spannungsabfall im Elektrolyten.

Tab. 3.1 Charakteristische Daten der Desorptionsspektren

System	hkl	Pk. Nr.	ϵ_{Pk}/mV	$\delta_{1/2}$/mV	a	Q_{exp}/ µCcm^{-2}	Q_{ber}/ µCcm^{-2}	Strukt.-vorschl.
Au/Cu^{2+}	111	1	272± 5	40±10	0,4	210±15	223	(1x2)
		2	139± 5	65±25	-1,5	400±20	446	(1x1)
	100		329±10	15± 2	2,3	370±20	368	(1x1)
	110		310± 5	75± 5	-2,2	240±30	272	(1x1)
Au/Tl^{+}	111		404± 5	21± 5	2,7	110±15		
	100	1	234± 5	22± 3	2,7	120±60		
		2	85± 5	100±10	-0,3	170±60	160	h.m.
	110	1	600/690			140±50		
		2	80/30			170±50	160	h.m.
Au/Pb^{2+}	111	1	262± 5	14± 2	2,4	160±30[1]	149	p ($\sqrt{3}$x$\sqrt{3}$)R 30°
		2	221± 5	13± 2	2,5	290±15	302	h.m.
	100	1	314± 5	33± 3	0,9	206±10	193	c(2x2)
		2	146± 5	18± 2	2,1	305±15	302	h.m.
	110	1	456± 6	90±10	-3,3	227±10	227	p(6x1)
		2	98± 5	ca 100	-4	285±15	302	h.m.
Au/Sb^{3+}	111	1	279± 5	ca 120	-10	150±30		
		2	173/147			430±30		
	100	1	252±10	100±30	-8	233±10		
		2	120±20	44± 5	-1,5	380±20		
	110	1	265±10	85±25	-6	275±15		
		2	90±25	110±15	-8,5	350±25		
Au/Bi^{3+}	111		240± 5	12± 2	2,1	435±20	462[2]	h.m.
	100	1	324± 5	ca 40	-1	140±20	116/232	p(2x2), c(2x2)
		2	298± 5	13± 2	1,9	400±20	462	h.m.
	110	1	403± 5	41± 3	-1,2	280±15	281	p(7x1)
		2	216/130			425±20	462	h.m.

Auch im System Au(111)/Bi^{3+} fallen die beiden Desorptionspeaks bei höheren Geschwindigkeiten zu einem Peak zusammen (Abb. 3.7a). Völlig anders verhält sich das System Au(111)/Pb^{2}+ in Abb. 3.7b. Der scharfe Peak in der mit 1 mV/s aufgenommenen Kurve zerfällt bei 100 mV/s in zwei Peaks mit unterschiedlicher Fläche. Diese Aufspaltung ist schon bei 20 mV/s (Abb. 3.3) erkennbar, dort ist der Flächenanteil des Peaks bei niedrigerem Potential (Peak 2) noch größer.

ε_{Pk}: Peakpotential bezogen auf das Metallpotential in gleicher Lösung

$\delta_{1/2}$: Halbwertsbreite des Peaks ($i = i_{max}/2$)

a: Wechselwirkungsparameter der Frumkin-Isotherme berechnet aus $\delta_{1/2}$

Q_{exp}: Experimentell gemessene Ladung des Peaks einschließlich der Ladung der Peaks bei höheren Potentialen

1) abhängig von der Vorschubsgeschwindigkeit

Q_{ber}: Berechnete Ladung für die vorgeschlagene Struktur Atomradius nach Tab. 1.1 aus dem kürzesten Abstand im Gitter

2) $\gamma_{Bi} = 2{,}4$ (s. Kap. 4.1.2)

Nomenklatur der Strukturen nach Wood [12], h. m.: hexagonale Monoschicht

Die experimentellen Werte wurden bei einer Vorschubgeschwindigkeit $d\varepsilon/dt = 20$ mV/s ermittelt.

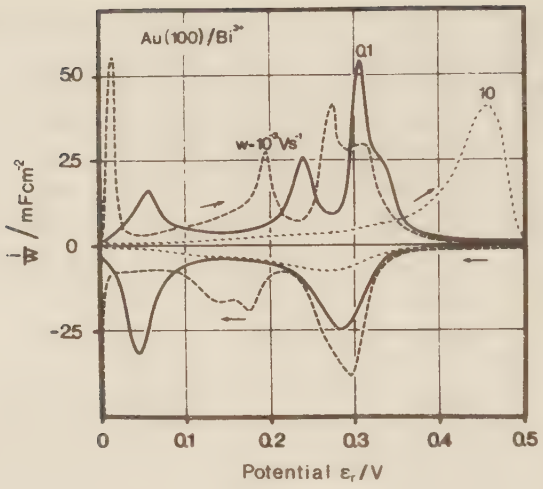


Abb. 3.6 Potentiodynamische Desorptionsspektren im System Au(100)/Bi^{3+} bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten w = dε /dt

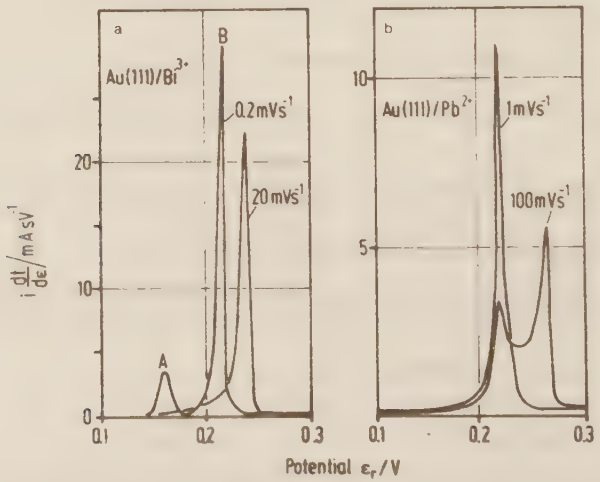


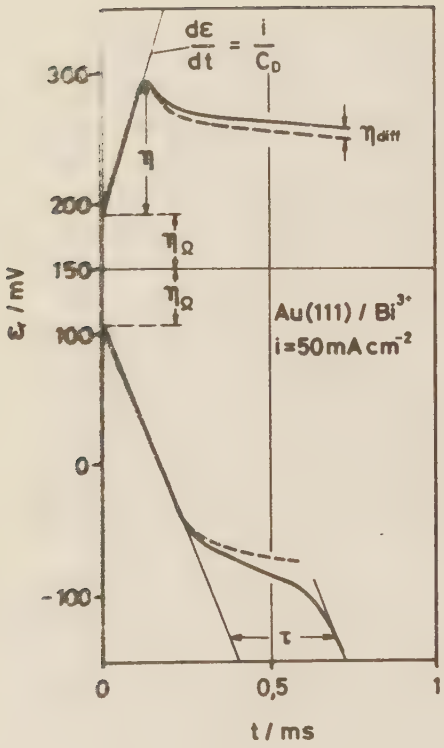
Abb. 3.7 Potentiodynamische Desorptionsspektren im System Au(111)/Bi^{3+} (a) und Au(111)/Pb^{2+} (b) bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten

3.2 Galvanostatische Messungen

Beim galvanostatischen Messverfahren wird die Messelektrode von einem konstanten Strom durchflossen und das Potential der Elektrode als Funktion der Zeit und damit der geflossenen Ladung gemessen. Die Geschwindigkeit der Adsorption bei kathodischen Strömen, bzw. die der Desorption bei anodischen Strömen ist konstant, solange keine Nebenreaktionen ablaufen. Dadurch ist eine kinetische Auswertung gegenüber dem potentiodynamischen Verfahren sehr erleichtert. Ein wesentlicher Vorteil bei galvanostatischen Messungen ist die Möglichkeit, den ohmschen Spannungsabfall zwischen Mess- und Bezugselektrode und die Doppelschichtkapazität bestimmen zu können [82], sowie das Diffusionspotential im Elektrolyten berechnen zu können. Da eine galvanostatische Ladekurve in erster Näherung dem Integral einer potentiodynamischen Kurve entspricht, sind jedoch energetische Unterschiede des Adsorbats nicht so deutlich erkennbar.

Abb. 3.8 zeigt eine galvanostatische Einschaltmessung im System Au(111)/10^{-3}M Bi^{3+}. Vor der Messung wurde die Elektrode 3 min lang potentiostatisch bei einem Vorpolarisationspotential ε_p=150 mV gehalten. Zur Zeit t=0 wird ein konstanter Strom mit einer Stromdichte von 50 mA/cm^2 eingeschaltet. Das Potential ändert sich sofort um den ohmschen Spannungsabfall η_Ω. Bei Stromdichten, die größer sind als die Austauschstromdichte des Adsorbats, wird danach die Doppelschichtkapazität auf den Wert der Durchtrittsüberspannung aufgeladen. Der Anstieg dieses Kurventeils $(d\varepsilon/dt)_{t=0} = i/C_D$ dient zur Ermittlung der Doppelschichtkapazität C_D. Nach der Einstellung der Überspannung findet die Adsorptions- bzw. Desorptionsreaktion statt. Da sie mit einem Stofftransport verbunden ist, ändert sich die Elektrolytkonzentration und eine Diffusionsüberspannung η_{diff} tritt auf. Besonders deutlich ist der Einfluss der Diffusionshemmung im kathodischen Kurventeil zu erkennen. Da bei der Adsorption ständig Ionen aus dem Elektrolyten verbraucht werden, ist nach kurzer Zeit die Bi^{3+}-Konzentration auf 0 abgesunken und das Potential fällt bis zur Wasserstoffentwicklung ab.

Abb. 3.8



Potential-Zeit-Kurven bei galvanostatischen Einschaltmessungen im System Au(111)/Bi^{3+}. $c_{Bi^{3+}} = 10^{-3}$M, i = 50 mA/cm^2, ϵ_p = 150 mV. Die gestrichelten Kurven sind diffusionskorrigiert.

Bei der gewählten Elektrodenanordnung befindet sich vor der Elektrode ein zylindrisches Flüssigkeitsvolumen, in dem die Konvektion innerhalb der kurzen Zeit von ms vernachlässigbar ist [71]. In diesem Fall gilt für die Transitionszeit [82]:

$$\tau = \frac{\pi}{4} D \left(\frac{z \cdot F \cdot \bar{c}}{i}\right)^2 \qquad (3.4)$$

Danach läßt sich der Diffusionskoeffizient D mit Hilfe der Lösungskonzentration $\bar{c}$ berechnen. Für eine 10^{-3}M Lösung von Bi^{3+} in 1 N Perchlorsäure ergab sich mit τ = 0,2 ms und i = 50 mA/cm^2 ein Diffusionskoeffizient D = 8 · 10^{-6} cm^2/s. Mit diesem Wert kann nun für jede Zeit die Konzentration vor der Oberfläche nach

$$c = \bar{c} + \frac{2i}{zF} \sqrt{\frac{t}{\pi D}} \qquad (3.5)$$

und daraus die Diffusionsüberspannung berechnet werden. Der um die Diffusionsüberspannung korrigierte Potential - Zeitverlauf ist in Abb. 3.8 gestrichelt eingetragen. Bei den im folgenden gezeigten Potential-Zeitkurven wurde der Einfluß des ohmschen Spannungsabfalls, der Doppelschichtkapazität und der Diffusionsüberspannung schon eliminiert.

3.2.1 Adsorptionsisothermen

Bei galvanostatischen Messungen ist die Zeit, die zur Desorption aller adsorbierten Atome benötigt wird, proportional zu ihrer Anzahl. Hält man vor der Desorption das Adsorptionspotential so lange konstant bis sich das Adsorptionsgleichgewicht eingestellt hat, erhält man aus der Zeit für die Desorption die Adsorptionsisotherme $Q_{des} = f(\varepsilon)$, wie sie in Abb. 3.9 für Wismut an den drei Goldkristallflächen gezeigt wird. Beim Gleichgewichtspotential der Wismutelektrode ε_r = 0, beträgt die adsorbierte Ladung an allen drei Flächen 400 µC/cm^2. Wie bei den potentiodynamischen Kurven unterscheidet sich der weitere Verlauf der Isothermen. An der (110)-Fläche zeigt die Kurve wenig Struktur, während an (111) zwei deutliche Stufen bei ε_r = 150 mV und 220 mV zu erkennen sind. Besonders in der zwei-

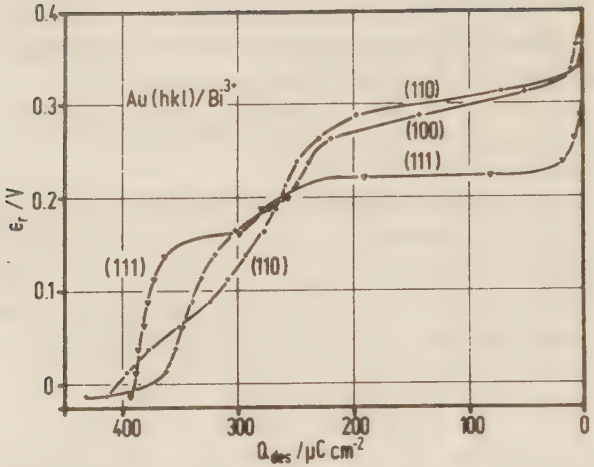


Abb. 3.9 Adsorptionsisothermen von Bi^{3+} an verschiedenen Goldeinkristallflächen. Q_{des}: Desorptionsladung der adsorbierten Atome

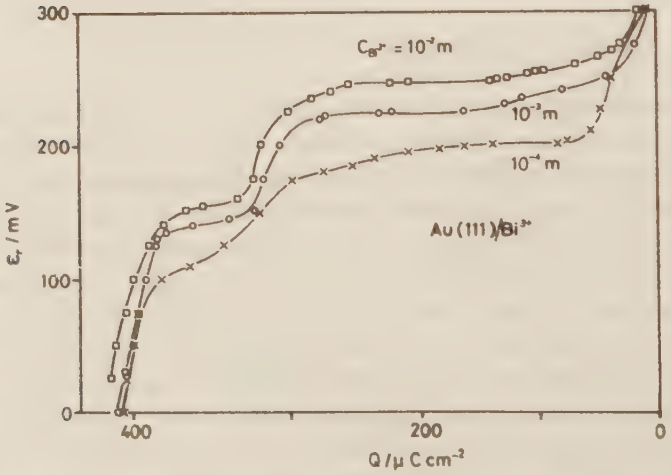


Abb. 3.10 Adsorptionsisothermen im System Au(111)/Bi^{3+} bei verschiedenen Bi^{3+}-Konzentrationen. $\varepsilon_r = \varepsilon - \varepsilon_{Bi/10^{-3}M\ Bi^{3+}}$

ten Stufe verläuft die Isotherme fast waagerecht mit einer Steigung von weniger als 2 mV/100 μC. Diese beiden Stufen entsprechen den beiden Peaks in der potentiodynamischen Stromspannungskurve Abb. 3.7a und können verschiedenen Oberflächenstrukturen A und B zugeschrieben werden.

Den Einfluß der Bi^{3+}-Konzentration auf die Adsorptionsisotherme zeigt Abb. 3.10 für die Au(111)-Fläche. In dieser Abbildung sind die Potentiale nicht wie sonst in dieser Arbeit auf das reversible Metallelektrodenpotential in gleicher Lösung bezogen, sondern auf das Potential einer Wismutelektrode in 10^{-3}M Bi^{3+}-Lösung. Nach der Nernst'schen Gleichung sollten sich die Kurven um 2,3 kT/ze_0 = 19,7 mV verschieben, wenn sich die Bi^{3+}-Konzentration um den Faktor 10 ändert. Die Verschiebung der experimentellen Kurven beträgt etwa 24 mV/Dekade.

3.2.2 Doppelschichtkapazitäten

Aus der Anfangssteigung der galvanostatischen Einschaltmessungen mit i = 50 mA/cm^2 wurde für das System $Au(111)/Bi^{3+}$ die Doppelschichtkapazität ermittelt und in Abb. 3.11 als Funktion des Potentials dargestellt. Im Bereich des ersten Plateaus der Adsorptionsisothermen bei 150 mV (Struktur A) zeigt sich ein Maximum in der Kapazitätskurve. Zwischen 200 und 250 mV ist die Austauschstromdichte der Adsorbatschicht so groß, daß die Doppelschichtkapazität nicht bestimmt werden konnte, sie durchläuft in diesem Bereich ein Minimum. Oberhalb von 300 mV ist alles Wismut desorbiert und die Kapazität steigt wieder an. Da das Lippmannpotential der Au(111)-Fläche bei ε_r=260 mV liegt, zeigt die Doppelschichtkapazität in Abwesenheit von Wismutionen einen ähnlichen Verlauf [55], die Adsorption von Wismut ändert die Doppelschichtkapazität nur wenig.

3.2.3 Tafelgeraden

Nach der Umladung der Doppelschichtkapazität stellt sich die Durchtrittsüberspannung η als Funktion des vorgegebenen Stroms und der Oberflächenkonzentration von Wismut ein. In Abb. 3.12 ist die Überspannung für verschiedene Adsorptionsschichten von

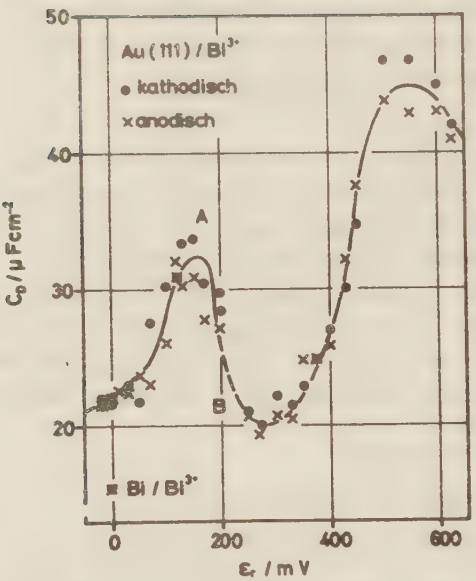


Abb. 3.11 Doppelschichtkapazität C_D als Funktion des Elektrodenpotentials im System Au(111)/Bi^{3+}

Wismut an Au(111) und Au(100) in Tafeldiagrammen dargestellt. Zum Vergleich sind außerdem die Tafelgeraden für die Abscheidung und Auflösung von polykristallinem Wismut eingezeichnet. Deutlich ist die große Variation der Austauschstromdichten von einigen nA bei hohem Bedeckungsgrad bis zu mehreren mA bei niedriger Oberflächenkonzentration zu erkennen. Die Tafelgeraden für ein bestimmtes Vorpolarisationspotential schneiden sich nicht in einem Punkt. Das ist ein Hinweis dafür, daß mehrere Durchtrittsreaktionen vorliegen [83]. Je nach Potentialbereich ist die Reaktion

$$Bi \rightleftharpoons Bi^{+} \quad , \qquad Bi^{+} \rightleftharpoons Bi^{2+} \qquad \text{oder} \qquad Bi^{2+} \rightleftharpoons Bi^{3+} \qquad (3.6)$$

geschwindigkeitsbestimmend [84-86]. Damit hängt auch die Steigung der Tafelgeraden von jeweiligen Potential ab. In Tab. 3.2 sind die Tafelsteigungen, die scheinbaren Durchtrittsfaktoren und die Austauschstromdichten für die Systeme Au(111), (100)/Bi^{3+} sowie Bi/Bi^{3+} zusammengestellt.

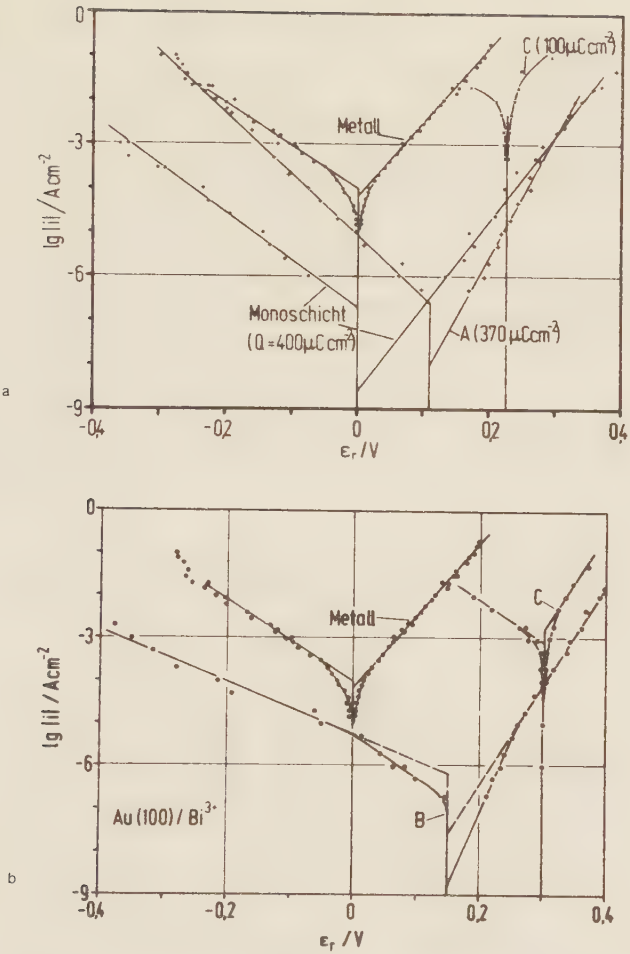


Abb. 3.12 Tafeldiagramme der Wismutadsorption und -desorption bei verschiedenen Bedeckungsgraden

a: Au(111)/Bi^{3+}

b: Au(100)/Bi^{3+}

System	ε_r mV	Q μCcm^{-2}	b_- mV	β^*	b_+ mV	α^*	i_o^- Acm^{-2}	i_o^+ Acm^{-2}
Bi/Bi^{3+}	0	-	103	0,6	60	1,0	10^{-4}	7.10^{-5}
$Au(111)Bi^{3+}$	0	400	90	0,7	51/85	1,2/0,7	$2\cdot10^{-7}$	$3\cdot10^{-9}$/ 10^{-6}
	110	370	72	0,8	37/85	1,6/0,7	$3\cdot10^{-7}$	$10^{-8}/3\cdot10^{-5}$
	160	290	72	0,8	-	-	10^{-7}	-
	190	280	-	-	35/60	1,7/1,0	-	$10^{-5}/2\cdot10^{-4}$
	210	270	-	-	35	1,7	-	$5\cdot10^{-4}$
	218	240	-	-	-	-	ca. 10^{-3}	
	225	100	-	-	-	-	ca. $5\cdot10^{-3}$	
$Au(100)/Bi^{3+}$	100	330	170/75	0,3/0,8	-	-	$10^{-6}/3\cdot10^{-7}$	-
	150	320	170/104	0,3/0,6	28/40	2,1/1,5	$7\cdot10^{-7}/2\cdot10^{-7}$	$2\cdot10^{-9}/4\cdot10^{-8}$
	280	220	-	-	35	1,7	-	$2\cdot10^{-4}$
	300	100	ca.120	0,5	35	1,7	10^{-3}	10^{-3}

Tab. 3.2 Kinetische Daten der Wismutadsorption und -desorption

Adsorbierte Ladung Q, kathodische und anodische Tafelfaktoren b_- und b_+, scheinbare Durchtrittsfaktoren α^* und β^* sowie Austauschstromdichten i_o bei verschiedenen Potentialem ε_r.

3.2.4 Nicht monotone Transienten

Die bei höheren Stromdichten aufgenommenen Potential-Zeitkurven zeigen ein auffälliges Verhalten, welches an polykristallinem Elektrodenmaterial bisher nur selten beobachtet wurde. Nach einem spitzen Peak sinkt das Potential langsam ab und steigt erst zum Ende der Ladekurve, wenn fast alles Wismut desorbiert ist, wieder an. Abb. 3.13 zeigt diese Potentialtransienten für die Wismutdesorption von der (111) und (100)-Fläche. An (100) treten die Potentialpeaks nur bei mittleren Bedeckungsgraden auf (B), während sie an (111) nur bei sehr kleinen Bedeckungsgraden fehlen. An (111) hängt die Form der Transienten auch bei Q $< 100\ \mu C/cm^2$ nicht nur von der noch adsorbierten Ladung ab, sondern auch vom Zustand der Schicht bei Beginn der Desorption, sonst müßten sich die hinteren Kurventeile decken, wie die Kurven A und B an (100).

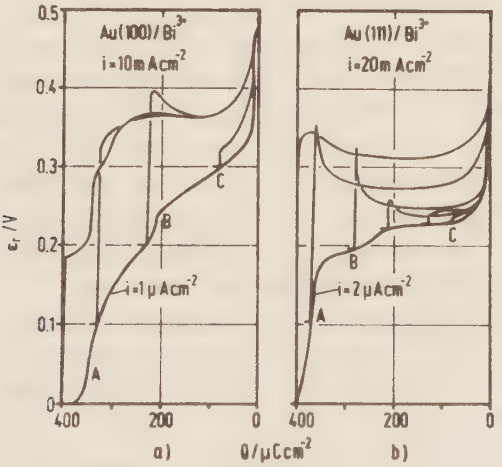


Abb. 3.13 Potential-Zeitkurven bei der galvanostatischen Desorption verschiedener Adsorptionsstrukturen im System Au(100)/Bi^{3+} (a) und Au(111)/Bi^{3+} (b). Die mit niedriger Stromdichte aufgenommenen Kurven entsprechen der Adsorptionsisotherme.

3.3 Potentiostatische Einschaltmessungen

Im Gegensatz zu galvanostatischen Messungen wird hier nicht der Strom, sondern das Potential der Messelektrode vorgegeben. Durch potentiostatische Vorpolarisation wird das Adsorptionsgleichgewicht an der Elektrode eingestellt, dann wird das Potential sprunghaft verändert. Als erstes lädt sich in sehr kurzer Zeit die Doppelschichtkapazität auf das neue Potential um, danach kann die Geschwindigkeit des Elektrodenprozesses anhand des Stroms verfolgt werden

$$dn/dt = - z F I \qquad (3.7)$$

Die erhaltenen Kurven sind besonders bei der Untersuchung keimbildungsartiger Phänomene aussagekräftiger als galvanostatische Messungen. Besonders günstig ist die Möglichkeit kleiner Potentialsprünge, z. B. vom Existenzbereich einer Struktur in den einer anderen, um so den Übergang der Strukturen zu messen. Der Nachteil der Methode besteht darin, daß bei höheren Stromdichten die Berücksichtigung des ohmschen Spannungsabfalls nur durch Mitkopplung am Potentiostaten geschehen kann. Dazu muß der Widerstand zwischen Meß- und Bezugselektrode vorher durch galvanostatische Einschaltmessungen sehr genau ermittelt werden. Weiterhin ist die Berücksichtigung des Diffusionspotentials nur nach einer Fouriertransformation des Stromzeitverlaufs während der Messung möglich, da der Strom nicht konstant ist. Eine Abschätzung der Diffusionsüberspannung nach Gl. 3.5 ergibt eine Überspannung von 15 mV, wenn Bi^{3+}-Ionen, die einer Ladung von 100 $\mu C/cm^2$ entsprechen in 1 ms mit einer Stromdichte von 100 mA/cm^2 desorbiert werden. Bei schnellen Desorptionsvorgängen und Tafelfaktoren b_+ = 35 mV beeinträchtigt dies die Genauigkeit der Messungen erheblich.

Abb. 3.14 zeigt durch potentiostatische Umschaltmessungen erhaltene Kurven bei der Adsorption von Bi^{3+} an Au(111). Durch Vorpolarisation bei ε_p=170 mV wurde Struktur B auf der Oberfläche eingestellt. Nach dem Umschalten auf ein negativeres Potential werden zusätzlich Bi^{3+}-Ionen aus der Lösung (S) adsorbiert, so daß sich Struktur A ausbildet. Bei der Gültigkeit einer Langmuir'schen Adsorptionsisotherme sollte man erwarten, daß die Adsorptionsgeschwindigkeit proportional

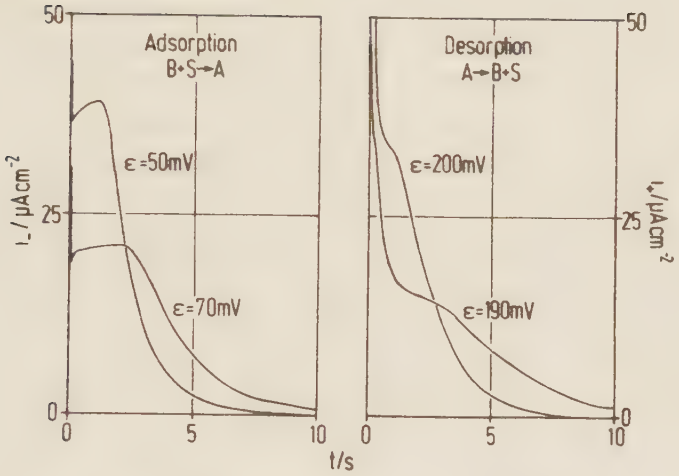


Abb. 3.14 Strom-Zeitverlauf bei der potentiostatischen Adsorption und Desorption von Bi^{3+} an Au(111). Vorpolarisationspotential ε_p= 170 mV für die Adsorption und 60 mV für die Desorption

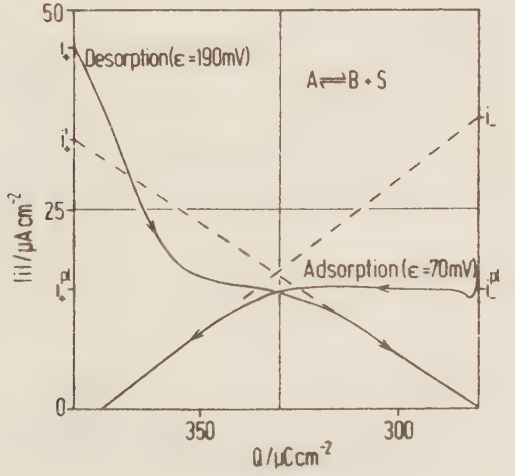


Abb. 3.15 Adsorptions- und Desorptionsströme von Abb. 3.14 als Funktion der Ladung Q

zu den noch zur Verfügung stehenden freien Plätzen ist. Dieses ist nicht der Fall, sondern der Strom steigt während der ersten Sekunden an und fällt erst dann ab. Ein ähnliches Verhalten wird auch für den umgekehrten Vorgang, die Desorption, beobachtet.

Im Falle einer Reaktion erster Ordnung sollte sich die Reaktionsgeschwindigkeit linear mit der umgesetzten Stoffmenge ändern, d. h. der Strom ist eine lineare Funktion der geflossenen Ladung. Deshalb wurde in Abb. 3.15 der Strom gegen die Ladung aufgetragen. Es ergeben sich Kurvenzüge mit linearen Abschnitten. Extrapoliert man diese auf den Schichtzustand $\theta_A = 1$ ($Q = 380\ \mu C/cm^2$) bzw. $\theta_B = 1$ ($Q = 280\ \mu C/cm^2$), erhält man Ströme, die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten entsprechen. Bei der Adsorption (von rechts nach links) bleibt der Strom bis zum Bedeckungsgrad $\theta = 0{,}5$ ziemlich konstant, dieser Plateaustrom wurde mit i_-^{pl} bezeichnet. Danach fällt er mit der Geschwindigkeitskonstanten i_- ab. Die Desorption geschieht zunächst recht schnell (i_+), wird dann unabhängig vom Bedeckungsgrad (i_+^{pl}) und geht dann in eine langsamere Reaktion mit i'_+ über.

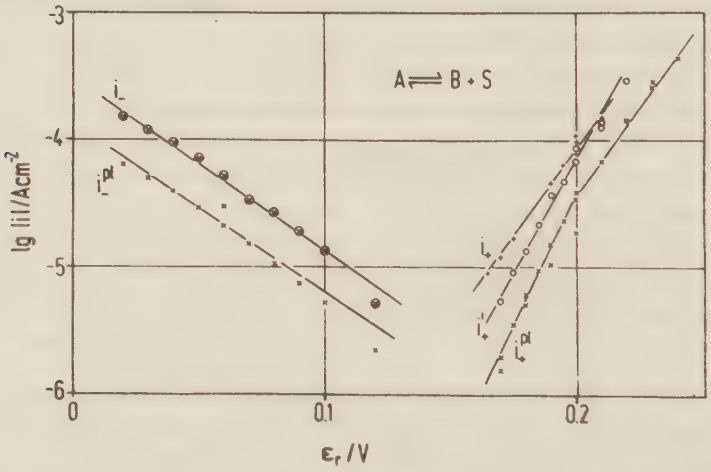


Abb. 3.16 Tafeldiagramm der Stromdichten i_-, i_-^{pl}, i_+, i'_+ und i_+^{pl} für die Reaktion $A \rightleftharpoons B + S$. Vorpolarisationspotential $\varepsilon_p = 170$ mV für die anodischen und 60 mV für die kathodischen Kurven

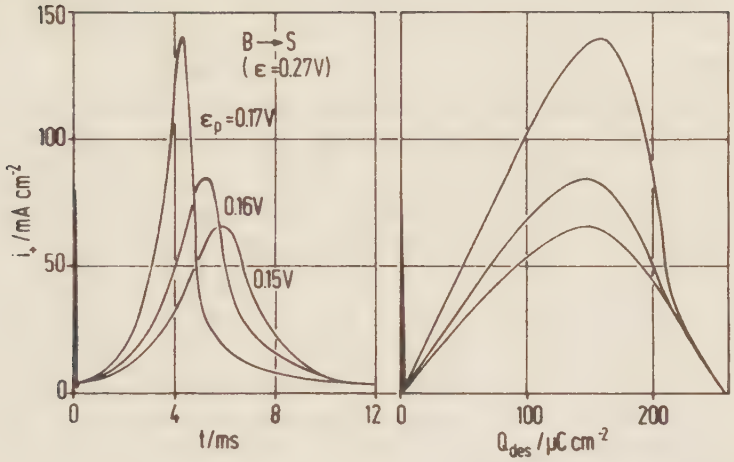


Abb. 3.17 Strom-Zeit- und Strom-Ladungskurven bei der potentiostatischen Desorption von Struktur B im System Au(111)/Bi^{3+} für verschiedene Vorpolarisationspotentiale ε_p. Desorptionspotential ε = 270 mV

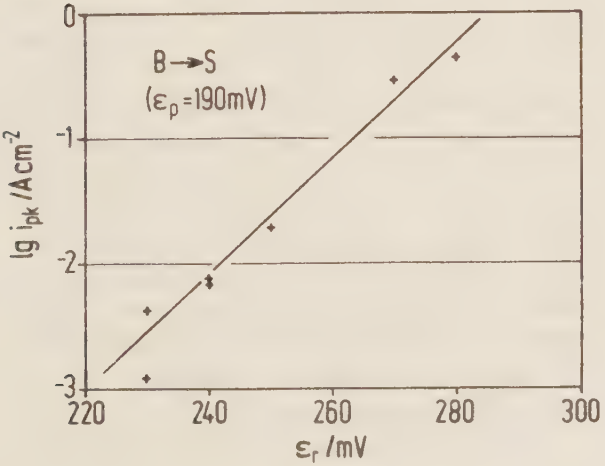


Abb. 3.18 Tafeldiagramm der Peakströme i_{pk} der Strom-Zeitkurven in Abb. 3.17. Vorpolarisationspotential ε_p = 190 mV

Die Potentialabhängigkeit dieser Ströme ist in Abb. 3.16 dargestellt. Die kathodischen Ströme (i_- und i_-^{p1}) ändern sich bei einer Potentialänderung von 76 mV um eine Dekade, die Steigung der anodischen Kurven beträgt 23 mV bei kleinen und 39 mV bei hohen Stromdichten.

Während die Umwandlung von Struktur A in B und umgekehrt mit Strömen von µA sehr langsam verläuft, ist die Adsorption und Desorption von B ein schneller Prozess, der in wenigen ms abläuft. Wegen der hohen Diffusionsüberspannung bei der Adsorption konnten für diesen Vorgang nur die Desorptionskurven aufgenommen werden. Abb. 3.17 zeigt sowohl die Strom-Zeit- als auch die Strom-Ladungskurven für einen Sprung von ε_p= 150 bis 170 mV (θ_B=1) auf ein Potential von 270 mV, bei dem das Wismut völlig desorbiert ist. Die glockenförmigen Stromtransienten sind ein deutliches Zeichen für eine Phasenbildung. Die Strom-Ladungskurven steigen bis zu einer Desorptionsladung Q_{des} = 150 $\mu C/cm^2$ linear an, nach einem Maximum fällt der Strom wieder ab.

Die Geschwindigkeit der Desorption hängt nicht nur vom Vorpolarisationspotential, sondern auch vom Desorptionspotential ab. In Abb. 3.18 ist die Abhängigkeit des Peakstroms i_{pk} vom Desorptionspotential bei konstantem ε_p dargestellt. Es ergibt sich eine Tafelgerade mit einer Steigung von 22 mV. Die Abhängigkeit des Peakstroms vom Vorpolarisationspotential ε_p und damit vom Schichtzustand zeigt Abb. 3.19 für drei verschiedene Desorptionspotentiale. Bei $\varepsilon_p < 150$ mV, solange Struktur A vorliegt, findet die Desorption langsam statt. Sobald Struktur B desorbiert wird, steigt der Peakstrom deutlich an und wird stark von ε_p abhängig, obwohl sich die adsorbierte Ladung, d. h. die Dichte von Struktur B im Bereich von ε_r = 150 bis 200 mV kaum ändert. Erst wenn ε_p auf etwa 220 mV erhöht wird, nimmt die Ladung von Struktur B ab. Es erscheint dann in der potentiostatischen Kurve ein neuer Peak bei Zeiten $t < 1$ ms (Abb. 3.20), während der alte Peak immer kleiner wird. Dieser Peak kann Struktur C zugeschrieben werden, die bei hohen Potentialen Struktur B ersetzt.

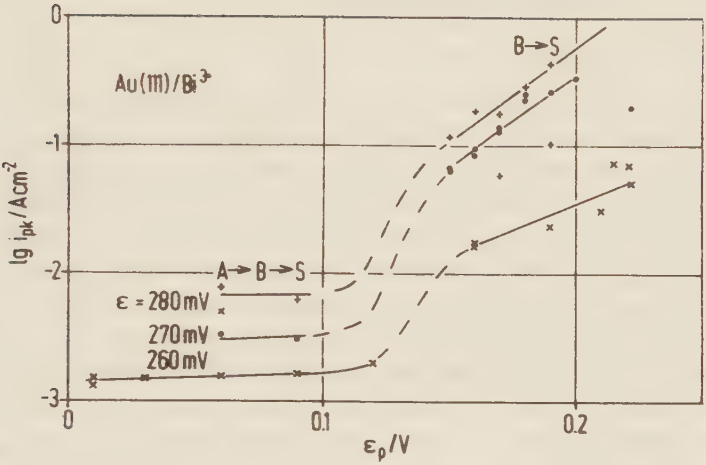


Abb. 3.19 Abhängigkeit des Peakstroms i_{pk} vom Vorpolarisationspotential ε_p bei verschiedenen Desorptionspotentialen ε= 280 mV (+), 270 mV(•) und 260 mV (x)

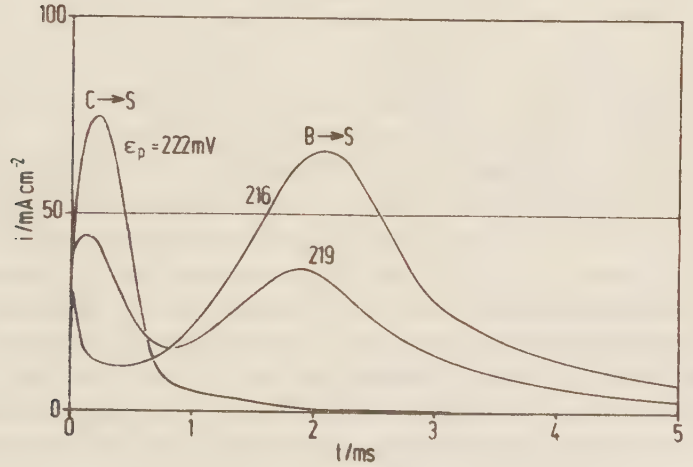


Abb. 3.20 Strom-Zeitkurven bei der Desorption von Struktur B und C im System Au(111)/Bi^{3+}. Desorptionspotential ε =260 mV

4. Auswertung und Diskussion

4.1 Thermodynamik der Adsorption

4.1.1 Adsorptionsstrukturen

Die deutliche Abhängigkeit der potentiodynamischen Spektren von der Orientierung des Substrats sowie die in vielen Systemen vorkommenden mehrfachen Peaks im Spektrum machen es wahrscheinlich, daß sich bei der Elektrosorption, ähnlich wie bei der Adsorption aus der Gasphase, geordnete Adsorbatstrukturen auf dem Substrat ausbilden. Da sich die verschiedenen Strukturen in der Zahl und Entfernung der nächsten Nachbarn im Substrat und im Adsorbat unterscheiden, ist auch die Adsorptionsenergie der Atome in verschiedenartigen Strukturen nicht gleich. Dies macht sich durch unterschiedliche Peakpotentiale im Desorptionsspektrum bemerkbar. Bei Spektren mit mehreren Peaks können in Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad mehrere Strukturen existieren.

Unter der Annahme, daß die Elektrosorptionswertigkeit γ der Wertigkeit z des zu adsorbierenden Ions entspricht, läßt sich die Ladung Q, die bei der Desorption einer Oberflächenstruktur fließt, aus der Anzahl der adsorbierten Atome n_{ad} berechnen

$$Q = n_{ad} \cdot z \cdot e_o \qquad (4.1)$$

In Tab. 3.1 sind den gemessenen Ladungen Q_{exp} (Gl. 3.3) die für verschiedene Oberflächenstrukturen berechneten Werte Q_{ber} gegenübergestellt. Bei der Ausbildung epitaktischer Strukturen steht die Zahl der adsorbierten Atome in einem ganzzahligen Verhältnis zur Zahl der Goldatome an der Oberfläche wie bei der Struktur Au(111)-(1x2)-Cu, wo auf zwei Oberflächenatome ein Kupferatom adsorbiert wird. Eine (1x1)-Struktur, bei der ein Adsorbatatom pro Goldatom adsorbiert ist, wird nur bei der Adsorption von Kupfer gefunden, in den anderen Systemen ist die adsorbierte Ladung bei ε_r=0 unabhängig von der Struktur der Unterlage und erreicht nicht die Werte für eine (1x1)-Struktur. Eine epitaktische Monoschicht kann sich nur ausbilden, wenn der Radius des Ad-

sorbats den der Unterlage (1,44 Å) um nicht mehr als etwa 9 % übersteigt [4,87]. Ist der Radius des Adsorbats größer als 1,5 bis 1,6 Å, ist die höchste Adsorbatkonzentration mit einer hexagonalen Monoschicht (h.m.) erreicht und somit vom Adsorbatradius abhängig

$$Q_{h.m.} = ze_o/2\sqrt{3}\, r^2 \qquad (4.2)$$

Die mit dieser Gleichung berechneten Werte stimmen mit den experimentellen gut überein.

Die erhaltenen Resultate lassen erkennen, daß sich im Unterpotentialbereich epitaktische Monoschichten bilden, die mit sinkendem Potential in eine geschlossene Adsorbatschicht übergehen. Beim Unterschreiten von ε_r=0 findet in den untersuchten Systemen meist keine sofortige Metallabscheidung statt, sondern erst bei Potentialen von -10 bis -20 mV. Daraus folgt, daß die elektrolytische Metallabscheidung nicht nach einem Volmer-Weber Mechanismus, sondern nach einem Stranski-Krastanov oder einem Frank-van der Merwe Mechanismus abläuft.

Obwohl eine Übertragung von Ergebnissen, die im Hochvakuum gewonnen wurden, auf die Grenzfläche Elektrode-Elektrolyt nicht unproblematisch ist, da hier die Adsorption des Lösungsmittels eine bedeutende Rolle spielt [88, 89], zeigen sich doch starke Parallelen in den Ergebnissen so unterschiedlicher Messmethoden. Die Zuordnung der gemessenen Ladungsmengen zu bestimmten Oberflächenstrukturen ist allerdings spekulativ, solange sie nicht durch geeignete Untersuchungen bestätigt wird. Dies ist bisher nur für Au(111)-(1x2)-Cu durch RHEED-Messungen geschehen [80].

Die Genauigkeit der Ladungsbestimmung ist sowohl durch den experimentellen Aufbau als auch durch den Fehler bei der Auftrennung sich überlappender Peaks gegeben. Die hieraus resultierenden Fehler sind in der Tabelle 3.1 mit angegeben. Bei der Auswertung wurde angenommen, daß der Grundstrom, der sich aus dem Strom zur Doppelschichtumladung und dem Störstrom durch Nebenreaktionen und Verunreinigungen zusammensetzt, immer dem der unbedeckten Elektrode bei höherem Potential entspricht, d. h. die Doppelschichtkapa-

zität wurde als konstant angenommen. Aus Abb. 3.11 ist ersichtlich, daß C_D vom Potential abhängig ist. Der Fehler der dadurch entsteht, liegt in der Größenordnung von wenigen $\mu C/cm^2$ und ist zu vernachlässigen.

Bei der Auswertung der potentiodynamischen Kurven wurde vorausgesetzt, daß während des Potentialsweeps mit 20 mV/s, d. h. bei der Desorption einer Monoschicht innerhalb einer Zeit von 20 bis 30 s, das Adsorptionsgleichgewicht eingestellt ist. Wie aus Abb. 3.7 zu erkennen ist, ist diese Annahme nicht gerechtfertigt. Im System $Au(111)/Bi^{3+}$ tritt bei langsamerem Vorschub ein neuer Peak auf, im System $Au(111)/Pb^{2+}$ fallen Peaks zusammen. Um Aussagen über den Gleichgewichtszustand zu erhalten, müssen Adsorptionsisothermen aufgenommen werden wie in Abb. 3.9 für $Au(hkl)/Bi^{3+}$. Die Plateaus der Isothermen entsprechen dabei den Peaks in den potentiodynamischen Kurven. Die Gesamtladung mit 400 $\mu C/cm^2$ stimmt bei allen Orientierungen mit den potentiodynamischen Ladungen überein. Der langsame Anstieg der Kurve an (110) entspricht dem verschwommenen zweiten Peak in Abb. 3.5; der potentiodynamische Peak 2 bei ε_r = 400 mV erscheint in der Isotherme als Plateau schon bei 300 mV, die Ladung des Plateaus entspricht mit 280 $\mu C/cm^2$ der des Peaks. Auch an (100) sind die Plateaupotentiale mit 180 bzw. 290 mV kleiner als die entsprechenden Peakpotentiale (300 bzw. 324 mV), die Ladung von Plateau 1 ist mit 240 $\mu C/cm^2$ erheblich größer als die Ladung von Peak 1 mit 140 $\mu C/cm^2$, so daß im Gleichgewicht eine c(2x2)-Struktur vorliegen wird. Anstelle des einzelnen Peaks auf der (111)-Fläche hat die Isotherme ein Plateau bei 150 und 220 mV, ein Hinweis dafür, daß außer der hexagonalen Monoschicht (Strukturtyp A) bei hohem Bedeckungsgrad eine weitere Struktur B mit einer Ladung von 280 $\mu C/cm^2$ bei niedrigem Bedekkungsgrad vorliegt.

Bisher wurde bei der Zuordnung der Ladungen zu Oberflächenstrukturen davon ausgegangen, daß die Elektrosorptionswertigkeit γ [90,91] der Ladungszahl z des Metallions entspricht. Bei einer polaren Bindung zwischen Adsorbat und Substrat wird das Adsorbat

nicht völlig entladen und die bei der Desorption fließende Ladung berechnet sich dann nach

$$Q = n_{ad} \cdot \gamma \cdot e_0 \qquad (4.3)$$

Nach Schmidt[34,36-38,42] ist in allen hier untersuchten Systemen die Elektrosorptionswertigkeit gleich der Ladungszahl, nach Messungen von Schultze [90] liegt γ im System Au/Bi^{3+} je nach Bedeckungsgrad zwischen 1,6 und 3, auch im System Au/Pb^{2+} ist γ kleiner als 2 [48]. Da die Polarität der Adsorbat-Substratbindung vom Unterschied der Elektronegativitäten ΔX abhängt [52], ist auch γ davon abhängig [91]. Bei den Adsorbaten Bi, Pb und besonders Tl sind hiernach Abweichungen von $\gamma = z$ zu erwarten.

Für das System $Au(111)/Bi^{3+}$ wurde die Adsorptionswertigkeit ermittelt (Kap. 4.1.2). Es ergab sich bei niedrigen Bedeckungsgraden im Bereich der Struktur B ein Wert von $\gamma = 2,4$, bei hohen Bedeckungsgraden (Struktur A) wurde $\gamma = 3$ ermittelt. Mit diesen Werten erhält man für Struktur B eine Oberflächenkonzentration $n_{ad} = 7,3 \cdot 10^{14}$ cm^{-2} oder für das Verhältnis von Gold- zu Wismutatomen 1,9. Eine p $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$-Struktur (B in Abb. 4.1) mit $n_{Au}/n_{Bi} = 3$ erscheint daher unwahrscheinlich, als mögliche Struktur sei die Sechsring-Struktur B' in Abb. 4.1 mit $n_{Au}/n_{Bi} = 2$ angegeben. Ein weiteres Auffüllen der Lücken würde dann zu einer hexagonalen Monoschicht führen (A in Abb. 4.1). Hier ist $n_{Au}/n_{Bi} = 4/3$. Mit $\gamma = 2,4$ würde die Ladung 401 μC/cm^2 betragen, was ausgezeichnet mit dem experimentellen Wert von 400 μC/cm^2 übereinstimmt. Neben diesem epitaktischen Modell sind für die dichtgepackte Monoschicht auch nichtepitaktische Strukturen denkbar, in denen sich unabhängig von der Unterlage eine hexagonale Monoschicht ausbildet. Die Ladung $Q_{h.m.}$, die bei der Desorption fließt, hängt dann nach Gl. 4.2 vom Radius des adsorbierten Atoms ab. Hier ergibt sich eine weitere Fehlermöglichkeit. Die Atomradien von Wismut liegen je nach Bestimmungsmethode zwischen 1,55 Å als kürzester Abstand im Wismutgitter und 1,82 Å als Goloschmidtradius bei der Koordinationszahl 12 [50]. Die aus LEED-Messungen berechneten Radien für die Monoschicht [10] betragen an Au(111) 1,60 Å, an Au(100) 1,73 Å und an Au(100) 1,76 Å. Bei der oben angegebenen epitakti-

schen Struktur darf der Radius nicht größer als 1,66 Å sein. Neben dem Radius für das Wismutatom ist auch der Radius von Antimon und Thallium nicht eindeutig zu bestimmen, da die Atomabstände in der Elementarzelle unterschiedlich sind. Für die Berechnung der Ladungen in Tab. 3.1 wurde deshalb der kürzeste Abstand im Gitter zugrunde gelegt.

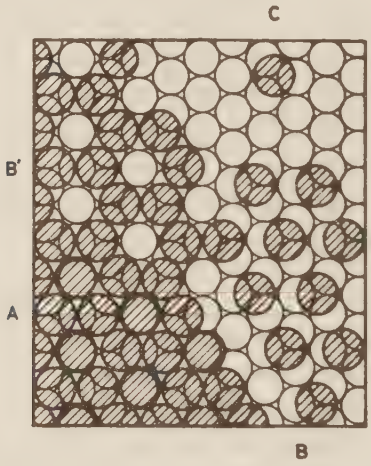


Abb. 4.1
Modelle von Adsorbatstrukturen im System Au(111)/Bi^{3+}

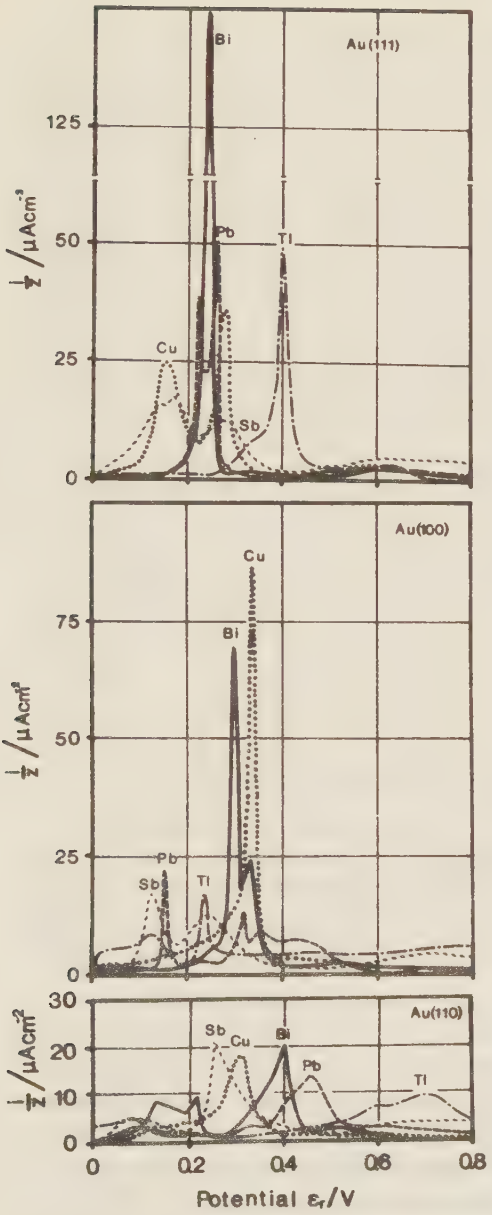


Abb. 4.2
Reduzierte Stromdichte i/z bei der potentiodynamischen Desorption von Cu^{2+}, Tl^{+}, Pb^{2+}, Sb^{3+} und Bi^{3+} von der Au(111), (100) und (110)-Fläche. Vorschubgeschwindigkeit: 20 mV/s, $\varepsilon_r = \varepsilon - \varepsilon_{Me/Me^{z+}}$

4.1.2 Substrat-Adsorbat Wechselwirkungen

Der Einfluß der Oberflächenstruktur auf die Desorptionskurven wird aus Abb. 4.2 deutlich, in der die an einer Fläche aufgenommenen Spektren zusammengestellt sind. Um die Kurven trotz der unterschiedlichen Ladungszahlen z der Adsorbate vergleichen zu können, wurde als Abszisse die reduzierte Stromdichte i/z gewählt, die gleiche Fläche unter den Kurven entspricht dann der gleichen Zahl adsorbierter Atome. Es fällt deutlich auf, daß die Kurven auf (110) im Vergleich mit den beiden anderen Flächen sehr flache und breite Peaks zeigen. Der Grund dafür ist die atomare Struktur der (110)-Fläche. Da sie weniger dicht besetzt ist, besteht sie in der [100]-Richtung aus einer dichten Reihe von Atomen, die in der [$\overline{1}$10] -Richtung voneinander getrennt sind. Wie Abb. 1.1 zeigt, können sich die Adsorbatatome in den Furchen ohne hohe Aktivierungsenergie verschieben, so daß mit steigendem Bedeckungsgrad eine Struktur in die andere übergeht, bis sich schließlich lange Ketten ausbilden. Der Peak bei niedrigen Potentialen tritt auf, wenn diese Kettenstruktur in eine dichtgepackte Monoschicht übergeht. Für (111) und (100) ist kein einheitliches Charakteristikum zu finden. Neben Systemen mit einem treten auch solche mit zwei oder mehr Peaks auf. Das Desorptionsspektrum wird hier überwiegend von Wechselwirkungen innerhalb des Adsorbats und von kinetischen Faktoren bestimmt.

Bei epitaktischen Oberflächenstrukturen sollte die Adsorptionsenergie besonders bei kleinen Bedeckungsgraden von der Struktur der Unterlage abhängen. In einem einfachen Kugelmodell (Abb. 1.1) besitzt ein Adsorbatatom auf (111) drei nächste Nachbarn im Substrat, auf (100) kann es mit den quadratisch angeordneten Substratatomen vier Bindungen eingehen, auf (110) sogar fünf. Die Adsorptionsenergie und damit das Peakpotential sollte deshalb in der Reihenfolge (111) < (100) < (110) steigen, solange die Wechselwirkungen des Adsorbats zu vernachlässigen sind. Wie Abb. 4.2 zeigt, nimmt die Adsorptionsenergie im allgemeinen in dieser Reihenfolge zu. Die meisten Peaks liegen an (111) im Potentialbereich um 200 mV, bei (100) um 300 mV und an (110) bis zu 700 mV. Für ein einzelnes System z.B. Au/Tl^{+} oder Au/Sb^{3+} ist diese Reihenfolge oft nicht eingehalten, vor allem

die Peaks an (111) liegen bei zu hohen Potentialen. Diese Peaks haben eine besonders kleine Halbwertsbreite, ein Anzeichen für Anziehungskräfte innerhalb des Adsorbats, die Bindungsenergie zwischen Adsorbat und Substrat ist deshalb niedriger als das Potential anzeigt.

Die theoretische Berechnung der Adsorptionsenergien wurde nach der MO-Methode [92] oder mit Hilfe der Störungsrechnung durchgeführt [93]. Bei quantenchemischen Betrachtungen wird davon ausgegangen, daß sich die Adsorptionsbindung in einen ionischen und einen kovalenten Anteil zerlegen läßt [94]. Dabei läßt sich der ionische Anteil mit Hilfe der Elektronegativitätsdifferenz oder dem Unterschied der Elektronenaustrittsarbeiten zwischen Adsorbat und Substrat beschreiben, der kovalente Anteil kann aus den Sublimationswärmen von Substrat und Adsorbat abgeschätzt werden.

In elektrochemischen Adsorptionssystemen kann die Freie Adsorptionsenthalpie aus der Differenz zwischen dem Nernst'schen Metall-Metallionenpotential ($\varepsilon_r = 0$) und dem Potential bei dem die Adsorption stattfindet, der Unterpotentialdifferenz, berechnet werden:

$$\Delta G_{ad} = -\gamma F \varepsilon_r \qquad (4.3)$$

ΔG_{ad} ist die Freie Enthalpie für den Übergang eines Metallatoms aus der Halbkristallage im Metall in den adsorbierten Zustand auf dem Substrat. Kolb et al. [46, 95] korrelierten das Potential des ersten Adsorptionspeaks einer Vielzahl von Systemen mit der Differenz der Austrittsarbeiten $\Delta\Phi$ und erhielten eine lineare Beziehung zwischen beiden Größen:

$$\varepsilon_{Pk} = 0{,}5\,\Delta\Phi \qquad (4.4)$$

Die gefundene Linearität bedeutet, daß nur der ionische Bindungsanteil zwischen Adsorbat und Substrat einen merklichen Einfluß auf die Adsorptionsenthalpie hat, der kovalente Bindungsanteil entspricht etwa dem im Adsorbatmetall. Vijh [96] hat versucht, die Unterpotentialdifferenz mit der nach Pauling [52] berechneten Bindungsenergie mit Hilfe der Sublimationswärmen und der Elektronegativi-

tätsdifferenz zu korrelieren. Der Zusammenhang ist wesentlich schlechter und es ergibt sich eine nichtlinerare Beziehung [97]. Trasatti [98] erhält den Zusammenhang

$$\varepsilon'_{Pk} = \Delta\Phi \qquad (4.5)$$

wenn er statt der Peakpotentiale ein um die Halbwertsbreite des Peaks höheres Potential ε'_{Pk} benutzt. An polykristallinem Material liegt das Peakmaximum bei einem Bedeckungsgrad von etwa 1/2. Bei diesem Bedeckungsgrad kann man für die Oberfläche nicht mehr die Austrittsarbeit des reinen Substrats ansetzen, nur am Anfang des Peaks, wenn die ersten Ionen adsorbiert werden, entspricht die Austrittsarbeit noch der des reinen Metalls.

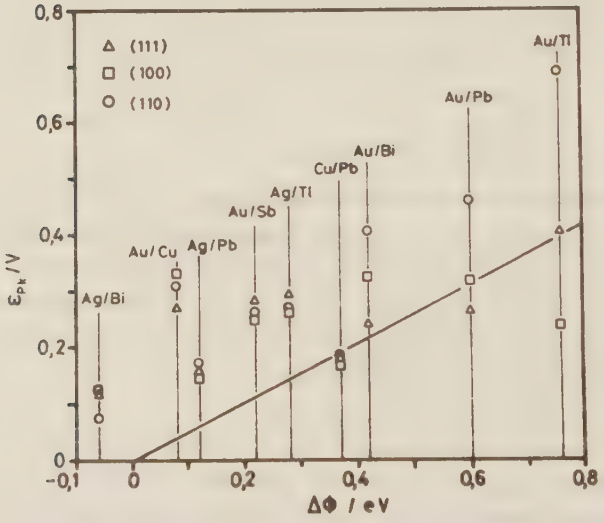


Abb. 4.3 Potentiale des anodischen Desorptionspeaks ε_{pk} für verschiedene Adsorptionssysteme als Funktion der Differenz der Austrittsarbeiten zwischen Substrat und Adsorbat $\Delta\Phi$. Die ausgezogene Linie entspricht der Beziehung von Kolb (Gl. 4.4)

Eine Auftragung der gut ausgeprägten Peaks an Einkristallen gegen die Differenz der Elektronenaustrittsarbeiten (Tab. 1.1) ist in Abb. 4.3 dargestellt. Neben den in dieser Arbeit untersuchten Systemen an Gold wurden auch die bisher untersuchten Systeme Ag(hkl)/Pb^{2+} [30], Bi^{3+} [22], Tl^{+} [99] und Cu(hkl)/Pb^{2+} eingetragen. Es wurde jeweils das Potential des ersten, anodischen Peaks bei niedrigem Bedeckungsgrad benutzt. Die Beziehung von Kolb (Gl. 4.4) ist nur qualitativ erfüllt, lediglich die Peakpotentiale an (110) zeigen eine eindeutige Zunahme mit steigender Differenz der Austrittsarbeiten. Für eine Abweichung gibt es mehrere Gründe. Die Stromspannungskurven wurden meist mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 10 bis 30 mV/s aufgenommen, daher ist das Adsorptionsgleichgewicht oft noch nicht eingestellt. Bei kleineren Vorschubgeschwindigkeiten kann sich die Peakstruktur noch ändern und die Potentiale können um 50 mV abnehmen. Weiterhin deuten die meist sehr schlanken Peaks auf starke Anziehungskräfte innerhalb des Adsorbats hin, so daß die Adsorptionsenthalpie nicht allein von den Wechselwirkungen zwischen Adsorbat und Substrat bestimmt wird. Schließlich ist die Austrittsarbeit von der kristallographischen Orientierung des Substrats abhängig und nimmt in der Reihenfolge (110) < (100) < (111) zu [100]. Werte für die Austrittsarbeit an den verschiedenen Kristallflächen von Gold sind nicht bekannt, sie können aber nach einer empirischen Korrelation von Frumkin [101] und Trasatti [102] aus dem Lippmannpotential PZC abgeschätzt werden.

$$PZC = \Phi - 4{,}61 \qquad (4.6)$$

Mit Werten für das Lippmannpotential von Hamelin [55] werden folgende Austrittsarbeiten erhalten (110): 4,80 eV, (100): 5,01 eV, (111): 5,11 eV. Der hier für Gold verwendete Wert von 4,78 eV [53] stimmt mit dem an (110) überein. Die in Abb. 4.3 eingetragenen Punkte für (100) und (111) würden sich um 0,23 eV bzw. 0,33 eV zu höheren Werten verschieben, die Streuung der Punkte würde dadurch noch größer, da die Peakpotentiale für gleiches Adsorbat in der Reihenfolge (111) < (100) < (110) zunehmen. Auffällig an Abb. 4.3 ist, daß diese Tendenz nur in Systemen mit hohen $\Delta\Phi$ -Werten zu erkennen ist, bei kleinen Differenzen der Austrittsarbeit verhalten sich

die Flächen energetisch etwa gleich. Eine Erklärung dafür dürfte in der unterschiedlichen elektronischen Struktur der Flächen liegen. An der dichtgepackten (111)-Fläche ist die Elektronendichte an der Oberfläche überall etwa gleich groß, während auf der gefurchten (110)-Fläche die Elektronendichte im Inneren der Rinnen höher ist, als an den anderen Flächen. Ein ungeladenes Adsorbatatom wird auf die unterschiedliche Elektronendichte weniger reagieren als ein partiell geladenes Adsorbat, wie es bei hohen Differenzen der Austrittsarbeit oder der Elektronegativität vorliegt.

Die Elektrosorptionswertigkeit

Eine Theorie der bei der Elektrosorption fließenden Ladungen wurde von Vetter und Schultze aufgestellt [103]. Im speziellen Fall der Adsorption von Metallionen Me^z am Subsrat S werden bei der Bindung λ Elektronen ausgetauscht:

$$S + Me^z \rightleftharpoons S - Me^{z+\lambda} + \lambda e^- \qquad (4.7)$$

Bei einer rein kovalenten Bindung ist der Ladungsübergang vollständig, $\lambda = -z$, und das Adsorbat vollständig entladen, bei einer rein ionischen Adsorption ist $\lambda = 0$. Der Ladungsfluß hängt nicht nur von λ ab, sondern auch davon, wie weit das Ion durch die Doppelschicht durchgetreten ist. Der hierfür maßgebliche Geometriefaktor g berechnet sich aus dem gesamten Potentialabfall in der Doppelschicht, der bei Leitelektrolytüberschuß durch die Potentialdifferenz zwischen Elektrode S und dem Elektrolyten E gegeben ist, sowie aus der Potentialdifferenz zwischen Adsorbat Me und dem Elektrolyten:

$$g = \frac{\varphi_{Me} - \varphi_E}{\varphi_S - \varphi_E} \quad ; \qquad (4.8)$$

Der elektrostatische Anteil des Ladungsflusses beträgt dann $g \cdot z$, der Ladungsübergang bei der Bindung trägt nur noch zu $(1-g)$ bei, so daß die Elektrosorptionswertigkeit gegeben ist durch

$$\gamma = g \cdot z - (1-g)\lambda \qquad (4.9)$$

Thermodynamisch ist γ durch folgende Beziehung definiert

$$\gamma \cdot F = \left(\frac{\partial \mu}{\partial \epsilon} \right)_{\Gamma} \qquad (4.10)$$

Dabei bedeutet μ das chemische Potential der Metallionen im Elektrolyten, Γ die Oberflächenkonzentration des Adsorbates auf dem Substrat.

Mit dieser Beziehung wurde von Schultze und Vetter die experimentelle Bestimmung der Elektrosorptionswertigkeit von Wismut an polykristallinem Gold durchgeführt [90]. Dabei wurde für kleine Bedeckungsgrade $\gamma = 3$ gefunden, bei höheren Bedeckungsgraden nahm γ bis auf 1,5 ab.

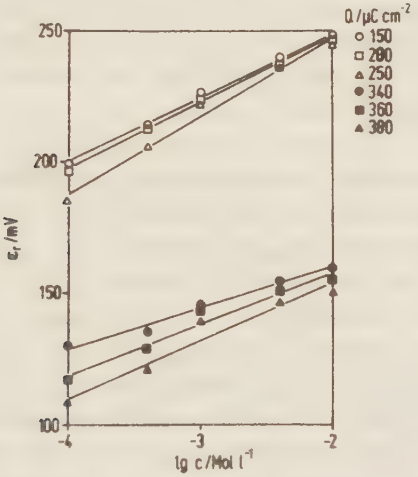


Abb. 4.4 Potential im System Au(111)/Bi^{3+} als Funktion der Bi^{3+}-Konzentration bei verschiedenen Adsorptionsladungen Q

Zur experimentellen Bestimmung von γ wurde zunächst Gl. 4.10 benutzt. Bei der Adsorption an Einkristallen wird sich γ während der Ausbildung einer Oberflächenstruktur nicht ändern, besonders da das Potential fast konstant bleibt. Eine konstante Ladung entspricht dann auch einer konstanten Oberflächenkonzentration. Den Beitrag der Doppelschichtkapazität zur Ladung kann man vernachlässigen, wenn die Adsorptionskapazität $C_{ad} = dQ/d\varepsilon$ wesentlich größer als die Doppelschichtkapazität ist. Ersetzt man weiterhin die Änderung der Aktivität der Metallionen im Elektrolyten durch die Änderung der Konzentration erhält man aus Gl. 4.10:

$$\gamma = \frac{RT}{F} \left(\frac{\delta \ln a}{\delta \varepsilon} \right)_\Gamma \approx \frac{RT}{F} \left(\frac{\delta \ln c}{\delta \varepsilon} \right)_Q \qquad (4.11)$$

Zur Ermittlung von γ wurden deshalb Adsorptionsisothermen (vgl.Kap. 3.2.1) an Au(111) bei 5 verschiedenen Bi^{3+}-Konzentrationen zwischen 10^{-4}M und 10^{-2}M aufgenommen (Abb. 3.10). Zur Auswertung wurden bei konstanter Ladung Q die Potentialwerte ε als Funktion der Konzentration abgelesen und in einem Diagramm $\varepsilon = f(\lg c)$ aufgetragen (Abb. 4.4). Aus der Steigung in diesem Diagramm kann γ nach Gl. 4.11 berechnet werden. Die Auswertung ließ sich nur in dem Ladungsbereich durchführen, in dem die Isothermen flach verlaufen und kleine Fehler in der Ladungsbestimmung nicht sehr ins Gewicht fallen. Schon bei der Ausbildung der Monoschicht (Q = 340 bis 400 $\mu C/cm^2$), wo die Isothermen etwas steiler sind, ist der Fehler so hoch, daß kaum sinnvolle Aussagen gemacht werden können. Die so ermittelten γ-Werte sowie ihre Standardabweichung s sind in Tab.4.1 angegeben. Da für jeden Wert bei 5 verschiedenen Konzentrationen gemessen wurde, liegt der wahre Wert von γ mit einer statistischen Sicherheit von 95% im Bereich von $\pm$ 3 s. Zum Vergleich wurde auch der Wert für die Wismutabscheidung angegeben , der erwartungsgemäß 3 beträgt.

Der erhaltene Wert von γ = 2,2 bis 2,5 für niedrige Bedeckungsgrade stimmt gut mit dem an polykristallinen Gold [90] überein, allerdings scheint hier γ bei höheren Bedeckungsgraden zuzunehmen. Diese Zunahme könnte dadurch erklärt werden, daß in der dichtgepackten Monoschicht die adsorbierten Atome weitgehend entladen sein müssen,

da sonst die elektrostatische Abstoßung die Ausbildung der Schicht verhindert. Jedes Atom, welches zusätzlich zur geordneten Struktur C adsorbiert wird, entlädt sich bei der Adsorption vollständig. Zusätzlich muß die Restladung der nächsten Nachbarn in der Schicht abgeführt werden, so daß insgesamt eine Elektrosorptionswertigkeit größer als 3 resultiert.

Tabelle 4.1 Elektrosorptionswertigkeit im System Au(111)/Bi^{3+}

Q / µC cm^{-2}	Struktur	$\gamma \pm s$
150	B	2,3 ± 0,1
175	B	2,4 ± 0,1
200	B	2,4 ± 0,1
340	A	3,8 ± 0,3
360	A	3,0 ± 0,4
380	A	2,7 ± 0,4
Bi/Bi^{3+}		3,0 ± 0,1

Um Aussagen über den nach dieser Methode nicht erfassbaren Bereich zu erhalten, wurde eine zweite Auswertungsmethode angewandt.

Nach [103] folgt aus Gl. 4.10 durch Anwendung des Schwarz'schen Satzes:

$$\gamma F = \left(\frac{\delta \mu}{\delta \varepsilon}\right)_{\Gamma} = \left(\frac{\delta \Gamma}{\delta \varepsilon}\right)_{\mu} \cdot \left(\frac{\delta \mu}{\delta \Gamma}\right)_{\varepsilon} \qquad (4.12)$$

Mit Hilfe der Gibbs'schen Adsorptionsisotherme und der Lippmann-Gleichung:

$$\left(\frac{\delta \sigma}{\delta \mu}\right)_{\varepsilon} = -\Gamma \quad ; \quad \left(\frac{\delta \sigma}{\delta \varepsilon}\right)_{\mu} = -Q \qquad (4.13)$$

$$\frac{\delta^2 \sigma}{\delta \mu \, \delta \varepsilon} = -\left(\frac{\delta \Gamma}{\delta \varepsilon}\right)_{\mu} = -\left(\frac{\delta Q}{\delta \mu}\right)_{\varepsilon} \qquad (4.14)$$

kann man bei Fremdelektrolytüberschuß den ersten Term in Gl. 4.12 ersetzen.

Es folgt eine zweite Definitionsgleichung für γ :

$$\gamma \cdot F = - \left(\frac{\partial Q}{\partial \Gamma} \right)_{\varepsilon} \qquad (4.15)$$

Diese Gleichung entspricht für $\gamma = z$ dem Faraday'schen Gesetz. Somit kann man aus der Steigung in einem $Q = f(\Gamma)$ -Diagramm γ ermitteln. Zur Ermittlung der Oberflächenkonzentration Γ dient Gl. 4.14:

$$\Gamma = - \int \left(\frac{\partial Q}{\partial \mu} \right)_{\varepsilon} \, d\varepsilon \qquad (4.16)$$

$\left(\frac{\partial Q}{\partial \mu} \right)_{\varepsilon}$ erhält man als $\frac{1}{RT} \left(\frac{\Delta Q}{\Delta \ln c} \right)_{\varepsilon}$ aus den Adsorptionsisothermen, es ist der Unterschied der Ladungswerte bei gleichem Potential und zwei verschiedenen Konzentrationen. Da $\Delta \ln c$ für zwei benachbarte Isothermen konstant ist, wurde die Fläche zwischen zwei Isothermen in den Grenzen $\varepsilon (\Gamma = 0)$ und ε als Funktion von ε durch graphische Integration ermittelt.

Die Oberflächenkonzentration ergibt sich dann nach

$$\Gamma = \frac{1}{RT \; \Delta \ln c} \cdot \int_{\varepsilon = 0{,}3\ V}^{\varepsilon} \Delta Q \, d\varepsilon \qquad (4.17)$$

Bei der Ermittlung von Γ ergeben sich in dem Bereich, in dem die Isothermen flach verlaufen, besonders große Werte für ΔQ, so daß die Näherung $dQ = \Delta Q$ nicht gerechtfertigt ist. Der Fehler von Γ liegt im Bereich von Struktur B in der Größenordnung von 50 %. Das Verfahren sollte aber in dem Bereich, in dem die oben besprochene Methode versagt, genauere Ergebnisse liefern. In Tab. 4.2 sind die für $Q = 320\ \mu C\ cm^{-2}$, also im Übergangsbereich von Struktur A in Struktur B, ermittelten γ-Werte angegeben. Leider streuen die Werte für die einzelnen Konzentrationsintervalle so stark, daß keine scharfe Aussage gemacht werden kann. Als Mittelwert ergibt sich $\gamma = 3{,}3 \pm 1$.

Tabelle 4.2 Elektrosorptionswertigkeit im System Au(111)/Bi^{3+}

Konzentrationsbereich c/ Mol l^{-1}	γ	
10^{-4} bis $4 \cdot 10^{-4}$	4,4	
$4 \cdot 10^{-4}$ bis 10^{-3}	1,4	
10^{-3} bis $4 \cdot 10^{-3}$	5,3	($Q = 320\ \mu C\ cm^{-2}$)
$4 \cdot 10^{-3}$ bis 10^{-2}	2,3	

Eine weitere Bestimmungsmethode leitet sich aus der Definitionsgleichung für die galvanostatische Elektrosorptionswertigkeit γ_{galv} her [103].

$$F \cdot \gamma_{galv} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial \varepsilon} \right)_Q \qquad (4.18)$$

Der Zusammenhang zwischen γ und γ_{galv} lautet

$$\gamma_{galv} = \gamma - \frac{C_D}{C_{ad}} \qquad (4.19)$$

Bei hohen Adsorptionskapazitäten C_{ad} werden beide praktisch gleich. Aus Gl. 4.18 erhält man mit Hilfe des Schwarz'schen Satzes:

$$F \cdot \gamma_{galv} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial \varepsilon} \right)_Q = - \left(\frac{\partial Q}{\partial \varepsilon} \right)_\mu \cdot \left(\frac{\partial \mu}{\partial Q} \right)_\varepsilon \qquad (4.20)$$

Hierbei ist der erste Term der Gleichung die Adsorptionskapazität, sie läßt sich aus der Steigung der Adsorptionsisothermen ermitteln, den zweiten Term erhält man wieder als $RT \left(\frac{\Delta \ln c}{\Delta Q} \right)$ aus dem Abstand zweier Isothermen parallel zur Ladungsachse. Auch diese Methode ist deshalb auf den Bereich beschränkt, in dem die Isothermen steil verlaufen, dort ist aber die Adsorptionskapazität klein, ihre Bestimmung ist mit einem größeren Fehler behaftet. Außerdem ist dann die Voraussetzung $C_{ad} \gg C_D$ nicht mehr so gut erfüllt. Dieses Verfahren ist deshalb an Einkristallen nicht anwendbar, da die Q/ε Isothermen stufenförmig verlaufen. Bei polykristallinen Substraten, z.B. im System Pt/Cu^{2+} [104] sind die Isothermen fast linear und alle drei Methoden zur Bestimmung von γ sind anwendbar.

Wie schon in Kap. 4.1 erwähnt, kann man bei bekannter Struktur des Adsorbats die Oberflächenkonzentration berechnen und mit Hilfe der geflossenen Ladung auf die Elektrosorptionswertigkeit schließen. Dieses Verfahren ist bei niedrigen Bedeckungsgraden spekulativ, da von den Ladungen auf die Struktur geschlossen wird. Beim Potential $\varepsilon_r = 0$ ist aber anzunehmen, daß sich eine evtl. schwach verzerrte hexagonale Monoschicht ausgebildet hat. Falls der Radius r der adsorbierten Atome bekannt ist, berechnet sich γ nach:

$$\gamma = 2\sqrt{3}\, r^2 \frac{Q}{e_0} \qquad (4.2)$$

Mit dem durch LEED-Messungen [10] gefundenen Radius von 1,6 bis 1,7 Å ergibt sich $\gamma = 2{,}2$ bis 2,5 in guter Übereinstimmung mit dem für Struktur B ermittelten Wert. Der aus dem Radien ermittelte γ-Wert ist allerdings der Mittelwert über den gesamten Potentialbereich, da statt der differentiellen Größen in Gl. 4.15 die Ladung und der Bedeckungsgrad der Monoschicht eingesetzt wurde.

Schließlich kann γ noch mit Hilfe kinetischer Messungen aus der Summe von anodischen und kathodischen Durchtrittsfaktor α bzw. β ermittelt werden [90, 104]:

$$\gamma = (\alpha + \beta) \cdot z \qquad (4.21)$$

Die Durchtrittsreaktion findet beim Wismut in mehreren aufeinanderfolgenden Schritten statt (Kap. 4.2.1). Zur Bestimmung der Elektrosorptionswertigkeit ist nur der Schritt $Bi^+ \longrightarrow Bi$ bzw. $Bi \longrightarrow Bi^+$ interessant. Der Schritt $Bi \longrightarrow Bi^+$ ist in den anodischen Tafelgeraden bei Potentialen $\varepsilon_r > 0{,}3$ V zu finden ($b_+ = 85$ mV, $\alpha = 0{,}7$). Da der umgekehrte Schritt auch erst bei diesen Potentialen geschwindigkeitsbestimmend würde, konnten für ihn keine Tafelgeraden gemessen werden und eine Bestimmung von ε nicht erfolgen.

Der Einfluß von Substrat und Adsorbat auf die Elektrosorptionswertigkeit wurde von Schultze und Koppitz [91] untersucht. Da nach Pauling [52] die Polarität der Bindung mit der Differenz der Elektrone-

gativitäten ΔX wächst, nimmt auch der Ladungsübergang λ mit ΔX zu. Der Geometriefaktor g wurde in erster Näherung als lineare Funktion von λ angesetzt, da völlig entladene Adsorbatatome ganz durch die Doppelschicht durchtreten (g = 1), bei adsorbierten Ionen dagegen $g = g_{min} = 0,16$ beträgt. Durch Korrelation von γ-Werten für verschiedene Substrat-Adsorbat Paare mit ΔX erhielten sie die Beziehung:

$$\gamma/z = 0,16 + 1,68 \exp(-3\Delta X^2) - 0,84 \exp(-6\Delta X^2) \qquad (4.22)$$

Mit $\Delta X = 0,5$ für das Paar Gold/Wismut ergibt sich $\gamma = 2,3$. Dieser Wert stimmt gut mit dem hier ermittelten überein. Die Korrelation berücksichtigt nicht den Einfluß verschiedener Kristallflächen auf γ. Da auf der dichtgepackten (111)-Fläche das Adsorbat nicht so weit durch die Doppelschicht bzw. in das Elektronengas des Substrats eindringen kann wie auf (100) und besonders auf (110), wäre eine Zunahme von γ in dieser Reihenfolge zu erwarten.

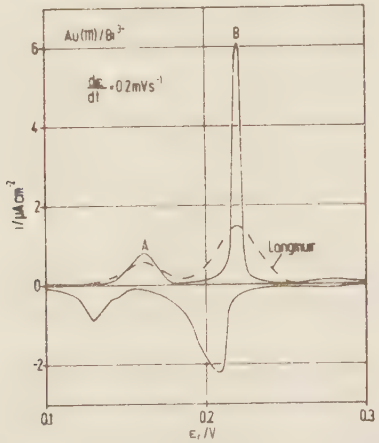


Abb. 4.5
Potentiodynamisches Adsorptions- und Desorptionsspektrum im System $Au(111)/Bi^{3+}$ bei niedriger Vorschubgeschwindigkeit $d\varepsilon/dt = 0,2$ mV/s Das mit einer Langmuir-Isothermen für Struktur A und B berechnete Spektrum ist gestrichelt eingetragen.

4.1.3 Wechselwirkungen im Adsorbat

Die Adsorption auf einem homogenen Substrat, wie es eine Einkristallfläche darstellt, sollte bei vernachlässigbaren Wechselwirkungen innerhalb des Adsorbats einer Langmuir'schen Adsorptionsisotherme gehorchen:

$$\varepsilon = \varepsilon_{(\Theta = 1/2)} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{\Theta}{1 - \Theta} \qquad (4.23)$$

Bei potentiodynamischen Messungen gilt für den Strom

$$I = -zF \frac{dn}{dt} = - zF \frac{dn}{d\Theta} \cdot \frac{d\Theta}{d\varepsilon} \cdot \frac{d\varepsilon}{dt} \qquad (4.24)$$

Hierbei gibt $dn/d\Theta = \Gamma_m$ die maximale Adsorbatkonzentration an, $d\varepsilon/dt$ ist die Vorschubgeschwindigkeit. Aus Gl. 4.23 folgt

$$\frac{d\Theta}{d\varepsilon} = - \frac{zF (\Theta - \Theta^2)}{RT} \qquad (4.25)$$

Für den Strom ergibt sich damit

$$I = \frac{z^2F^2}{RT} (\Theta - \Theta^2) \frac{dn}{d\Theta} \cdot \frac{d\varepsilon}{dt} \qquad (4.26)$$

Diese Funktion hat ein Maximum $I = I_{max}$ bei $\Theta = 1/2$. Definiert man die Halbwertsbreite $\delta_{1/2}$ als die Breite des potentiodynamischen Peaks bei $I = I_{max}/2$ folgt für den Bedeckungsgrad

$$\Theta_{(I_{max}/2)} = 1/2 \pm \sqrt{1/8} \qquad (4.27)$$

Damit erhält man durch Einsetzen in Gl. 4.23

$$\delta_{1/2} = \varepsilon_{(\Theta = 0,854)} - \varepsilon_{(\Theta = 0,146)} \qquad (4.28)$$

Bei T = 298 K beträgt die Halbwertsbreite

$$\delta_{1/2} = 90,4 \text{ mV}/z \qquad (4.29)$$

Ein Vergleich dieses Wertes mit den experimentell ermittelten Halbwertsbreiten in Tab. 3.1 zeigt, daß wesentlich schmalere und auch

breitere Peaks gefunden werden. In Abb. 4.5 ist das potentiodynamische Spektrum von Wismut an Au(111) und das für Struktur A und B berechnete Spektrum dargestellt. Besonders der Peak von Struktur B ist deutlich schmaler, als es bei einer Langmuirisotherme der Fall sein sollte. Offensichtlich herrschen innerhalb der Adsorbatschicht Wechselwirkungen, die bei Anziehung zwischen den Adsorbatatomen den Peak schmaler werden lassen oder bei Abstoßung den Peak verbreitern. Demnach ist Struktur B im System $Au(111)/Bi^{3+}$ durch starke Wechselwirkungen stabilisiert, während in der dichtgepackten Monoschicht die Anziehungskräfte nur schwach sind.

Erweitert man die Langmuir-Isotherme um ein Glied, welches die Wechselwirkungen berücksichtigt, erhält man die Frumkin-Isotherme [28] (Fowler- Guggenheim-Isotherme [105]).

$$\varepsilon = \varepsilon' + \frac{RT}{zF} \left(a\,\theta - \ln \frac{\theta}{1-\theta} \right) \qquad (4.30)$$

ε' ist das Potential, bei dem die Schicht bei $\theta = 1/2$ ohne Wechselwirkungen stabil wäre. Es ist ein Maß für die Stärke der Adsorbat-Substrat Bindung, die Wechselwirkungen im Adsorbat werden durch den Wechselwirkungsparameter a beschrieben. a ist bei Abstoßung negativ, bei Anziehung positiv. Erreicht a den Wert 4, tritt eine Kondensation der Schicht ein, für $a = 0$ entspricht Gl. 4.30 der Langmuir-Isotherme. Durch Differentiation erhält man

$$\frac{d\varepsilon}{d\theta} = \frac{RT}{zF} \left(a - \frac{1}{\theta\,(1-\theta)} \right) \qquad (4.31)$$

Wie bei der Langmuir-Isotherme ergibt sich ein symmetrischer Peak mit einem Maximum bei $\theta = 1/2$. Die Halbwertsbreite erhält man analog zu Gl. 4.28

$$\delta_{1/2} = \frac{RT}{zF} \left(-a \sqrt{\frac{4-a}{8-a}} + 2 \ln \frac{1 + \sqrt{\frac{4-a}{8-a}}}{1 - \sqrt{\frac{4-a}{8-a}}} \right) \qquad (4.32)$$

Die mit dieser Gleichung ermittelten Werte von a sind in Tab. 3.1 angegeben. Da alle Spektren mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 20 mV/s aufgenommen wurden, sind die Peaks auf Grund kinetischer Hemmungen breiter als im Gleichgewicht, der Wechselwirkungsparameter kann des-

halb größer sein als der angegebene Wert. Auch eine Überlagerung von Peaks bei der Existenz verschiedener Strukturen in einem engen Potentialbereich, wie es auf (110) vorkommen kann, würde eine zu hohe Halbwertsbreite vortäuschen. Die breiten Peaks auf dieser Fläche zeigen deshalb nicht notwendig Abstoßung an.

Eine starke Abstoßung mit $a \approx -10$ liegt im System Au/Sb^{3+} bei allen drei Orientierungen vor, besonders starke Anziehung herrscht in den Systemen $Au(111,100)/Tl^{+}$ und $Au(111)/Pb^{2+}$. Die starken Anziehungskräfte sind nicht nur an Gold zu finden, an Ag(111) beträgt $a = 3{,}8$ für Tl^{+} und 3,7 für Pb^{2+} [27]. Im System $Au(100)/Cu^{2+}$ ist die (1×1)-Struktur besonders stabil. Diese Struktur kommt auch in der geordneten Legierung CuAu vor, in der die (100)-Ebenen abwechselnd mit Gold und Kupferatomen besetzt sind. Die positive Abweichung der Cu-Au-Legierungen von der Vegard'schen Regel ist ein Zeichen dafür, daß die Anziehungskräfte zwischen ungleichartigen Atomen kleiner sind, als die Kräfte zwischen den Kupfer- bzw. Goldatomen untereinander.

Auch im System $Au(111)/Bi^{3+}$ zeigen sich starke attrktive Wechselwirkungen. Um den Einfluß der Desorptionskinetik auszuschalten, wurde die Adsorptionsisotherme für Struktur B im Bereich von ε_r = 215 bis 230 mV galvanostatisch aufgenommen (Abb. 4.6). An die Messpunkte wurde eine Frumkin-Isotherme angepaßt. Setzt man $\gamma = 2{,}4$ statt z, ergibt sich $a = 3{,}45$

$$\varepsilon_r = 205 + \frac{RT}{2{,}4\,F}\left(3{,}45\,\frac{Q}{225} - \ln\frac{Q}{225 - Q}\right) \qquad (4.33)$$

mit ε in mV und Q in $\mu C/cm^2$.

Die Übereinstimmung der Messpunkte mit der Kurve ist gut, es ist aber unbefriedigend, daß für die gesamte Ladung von Struktur B, $Q_{mB} = 225\ \mu C/cm^2$ angesetzt werden muß, während experimentell $Q_{mB} = 270\ \mu C/cm^2$ ermittelt wurde.

Die Bedingung für die Gültigkeit der Frumkin-Isothermen ist neben einer homogenen Oberfläche ein lokalisiertes Adsorbat. Das bedeutet, daß die Aktivierungsenergie der Oberflächendiffusion größer

ist als die Desorptionsenergie. Wie sich bei den kinetischen Messungen zeigt, findet bei der Desorption eine schnelle Oberflächendiffusion statt, so daß diese Voraussetzung nicht erfüllt ist. Für die nicht lokalisierte Adsorption gilt die zweidimensionale van der Waals-Gleichung (Hill-de Boer-Isotherme [106]).

$$\varepsilon = \varepsilon'' + \frac{RT}{zF} \left(b\,\theta - \frac{\theta}{1-\theta} - \ln \frac{\theta}{1-\theta} \right) \qquad (4.34)$$

Der Wechselwirkungsparameter b ist negativ bei Abstoßung und positiv bei Anziehung. Bei $b > 6{,}75$ ist die Isotherme nicht mehr monoton, es existiert dann ein Zweiphasengebiet. Der Wendepunkt der Isotherme liegt bei $\theta = 1/3$. Die beste Anpassung der Messwerte ergibt sich mit $Q_{m\theta} = 310\ \mu C/cm^2$, der Wechselwirkungsparameter beträgt $b = 6{,}0$

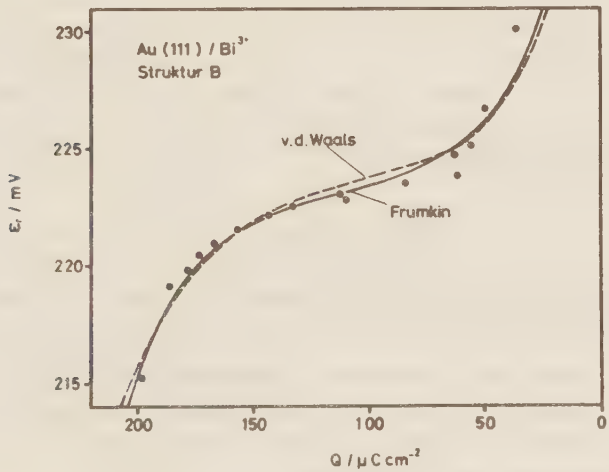


Abb. 4.6 Adsorptionsisotherme für Struktur B im System $Au(111)/Bi^{3+}$ im Vergleich mit der Frumkin-Isotherme (ausgezogene Linie) und der 2-dimensionalen van der Waals-Isotherme (gestrichelt)

$$\varepsilon_r = 200 + \frac{RT}{2{,}4\,F}\left(6{,}0\,\frac{Q}{310} - \frac{Q}{310-Q} - \ln\frac{Q}{310-Q}\right) \qquad (4.35)$$

(ε in mV, Q im $\mu C/cm^2$)

Wie bei der Frumkinisotherme ist der Wechselwirkungsparameter um 10 bis 15 % zu klein für eine Phasenbildung, aber im Gegensatz zu ihr fällt die Ladung für Struktur 8 zu hoch aus. Das Adsorbat ist offensichtlich nicht völlig frei auf der Oberfläche beweglich, andererseits aber auch nicht vollkommen lokalisiert. Demnach ist die Aktivierungsenergie der Translation auf der Oberfläche kleiner als die Adsorptionsenergie, aber ihr gegenüber nicht zu vernachlässigen.

Da die Standardpotentiale ε' bzw. ε'' unabhängig von a oder b sind [107], erhält man aus ihnen die Freie Bindungsenthalpie zum Substrat

$$\Delta G'_{AS} = -\gamma F \varepsilon' \qquad (4.36)$$

Für beide Isothermen ergibt sich mit ε' = 200 mV bzw. ε'' =205 mV etwa der gleiche Wert ΔG_{AS} = -47 kJ/Mol. Die Standardzustände sind allerdings unterschiedlich, sie beziehen sich bei der Frumkinisotherme auf den Bedeckungsgrad Θ'= 0,5 und bei der van der Waals-Isotherme auf Θ'' = 0,362

$$\ln\frac{\Theta'}{1-\Theta'} = 0 \qquad \text{bzw.} \qquad \frac{\Theta''}{1-\Theta''} + \ln\frac{\Theta''}{1-\Theta''} = 0 \qquad (4.37)$$

Bezieht man den Wert der van der Waals-Isothermen auch auf Θ = 0,5, ändert sich ΔG_{AS} nur unwesentlich um RT/2 = 1,2 kJ/Mol.

Aus dem Unterschied zwischen dem tatsächlichen Potential und dem Potential, das sich für verschwindende Wechselwirkungen bei gleichem Bedeckungsgrad einstellen würde, ergibt sich die Freie Enthalpie der Wechselwirkung im Adsorbat ΔG_w

$$\Delta G_w = -\,R\,T\,a\,\Theta \qquad (4.38)$$

Für die Frumkinisotherme beträgt ΔG_w = -8,6 kJ/Mol, für die van der Waals-Isotherme erhält man ΔG_w = -15 kJ/Mol. Nimmt man für

Struktur B die Zahl der nächsten Nachbarn zu 3 an (Struktur B oder B' in Abb. 4.1), beträgt die Bindungsenergie zwischen den Wismutatomen auf der Oberfläche 3 bis 5 kJ/Mol. Dieser Wert liegt wesentlich unter der Bindungsenergie der Wismut-Wismut-Bindung mit 100 kJ/Mol [52].

4.2 Kinetische Messungen

Schon bei den potentiodynamischen Spektren fällt auf, daß die Abhängigkeit des Peakpotentials von der Vorschubgeschwindigkeit unterschiedlich ist. Im System Au(111)/Bi^{3+} findet bei sehr langsamem Vorschub die Desorption von Struktur A bei niedrigen Potentialen statt (Abb. 3.7). Dabei werden etwa 1/3 der adsorbierten Atome desorbiert, der Rest lagert sich durch Oberflächendiffusion (d) in Struktur B um und desorbiert erst bei höherem Potential. Anhand der in Kap. 1.2 diskutierten Reaktionsmechanismen kann der Desorptionsvorgang schematisch folgendermaßen dargestellt werden:

$$\begin{array}{l} A \xrightarrow{t} S \\ A \xrightarrow{d} B \end{array} \qquad\qquad B \xrightarrow{t} S \qquad\qquad (4.39)$$

Das Potential von Peak A ist selbst bei kleinen Vorschubgeschwindigkeiten noch nicht konstant, das bedeutet, daß die Austauschstromdichte von Struktur A sehr klein ist. Da er sich mit zunehmendem Strom schneller als Peak B verschiebt, ist der scheinbare Durchtrittsfaktor von A höher als der von B. Schließlich fallen bei schnellem Spannungsvorschub beide Peaks zusammen und die Desorption geschieht nach

$$A \xrightarrow{t} S \qquad \text{oder} \qquad A \xrightarrow{d} B \xrightarrow{t} S \qquad (4.40)$$

Umgekehrte Verhältnisse liegen im System Au(111)/Pb^{2+} vor. Bei niedrigen Vorschubgeschwindigkeiten desorbiert alles Blei bei einem Potential. Falls bei der Desorption der dichtgepackten Monoschicht A eine weniger dichtgepackte Struktur B zurückbleibt, ist diese instabil und zerfällt innerhalb weniger Sekunden in

Struktur A, so daß alles Blei aus dem Zustand A desorbiert. Bei höherer Vorschubgeschwindigkeit reicht die Zeit für den Zerfall von B nicht aus, so daß dann Struktur B bei höheren Potentialen desorbiert wird:

$$\begin{aligned} A &\xrightarrow{t} S + B \\ B &\xrightarrow{d} A \quad \text{(langsam)} \\ B &\xrightarrow{t} S \end{aligned} \qquad (4.41)$$

4.2.1 Tafelgeraden

Quantitative Aussagen über die Desorptionskinetik können an Hand der potentiodynamischen Kurven nicht erhalten werden. Es wurde deshalb die Abhängigkeit der Überspannung vom Strom für die verschiedenen Adsorbatstrukturen in den Systemen Au(111), (100)/Bi^{3+} aufgenommen. Es ergeben sich Tafelgeraden, die in Abb. 3.12 dargestellt sind. In Systemen mit polykristallinem Substrat (z.B.Pt/Cu [104]), bei denen sich strukturelle Effekte herausmitteln, und bei denen sich wegen der hohen Anzahl von Fehlstellen oder der hochindizierten Flächen kaum geordnete Strukturen ausbilden können, sind die Austauschströme und die Durchtrittsfaktoren weitgehend unabhängig vom Bedekkungsgrad. Völlig anders verhalten sich die einkristallinen Elektroden. Die Austauschstromdichten variieren um viele Zehnerpotenzen (Tab. 3.2). Für Struktur A ergeben sich Austauschstromdichten in der Größenordnung von nA/cm^2, ihre Adsorption und Desorption ist kinetisch stark gehemmt, wie schon aus der Vorschubabhängigkeit von Peak A zu erkennen war. Für Struktur B liegen die Austauschstromdichten mit 10^{-4} A/cm^2 ähnlich wie die Austauschströme am metallischen Wismut, während Struktur C Austauschstromdichten von mA/cm^2 besitzt.

Die unterschiedlichen Steigungen der Tafelgeraden sind darauf zurückzuführen, daß der Ladungsübergang schrittweise erfolgt und je nach Potentialbereich eine andere Reaktion (Gl. 3.4) geschwindigkeitsbestimmend wird [108]. Die Steigungen der kathodischen Geraden mit $b_- = 70$ bis 170 mV ergeben einen scheinbaren Durchtrittsfaktor $\beta^* = 0{,}3$ bis $0{,}8$.

$$\alpha^* = 2{,}3\ RT/Fb_+ \quad ; \quad \beta^* = 2{,}3\ RT/Fb_- \qquad (4.42)$$

Dieser Durchtrittsfaktor ist durch die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion

$$Bi^{3+} \longrightarrow Bi^{2+} \qquad \beta = \beta^* = 0{,}3 \text{ bis } 0{,}8$$

zu erklären. Im anodischen Tafeldiagramm kann der Schritt

$$Bi^{2+} \longrightarrow Bi^{3+} \qquad \alpha = \alpha^* - 2 = 0{,}1$$

bei niedrigen Potentialen an der (100)-Fläche beobachtet werden ($b_+ = 28$ mV, $\alpha^* = 2{,}1$). Bei höheren Potentialen beträgt die Steigung $b_+ = 35$ mV, $\alpha^* = 1{,}7$:

$$Bi^{+} \longrightarrow Bi^{2+} \qquad \alpha = \alpha^* - 1 = 0{,}7$$

und schließlich mit $b_+ = 85$ mV

$$Bi \longrightarrow Bi^{+} \qquad \alpha = \alpha^* = 0{,}7$$

Die hohen Anfangsüberspannungen der galvanostatischen Desorptionskurven (Kap. 3.2.4) lassen zuerst eine 2-dimensionale Lochkeimbildung in einer intakten Adsorptionsstruktur vermuten, nach dieser Keimbildung würde die Überspannung zurückgehen. Nach Erdey-Gruz und Volmer [109] müßte die Keimbildungsüberspannung Gl. 4.43 gehorchen.

$$\lg i \sim 1/\eta \qquad (4.43)$$

Da für die Anfangsüberspannungen Tafelgeraden gefunden wurden, findet im Unterpotentialbereich keine Keimbildung statt. Das kann dadurch erklärt werden, daß die Adsorptionsstrukturen nicht perfekt ausgebildet sind. Wenn die reale Goldoberfläche nur 1° von der idealen Orientierung abweicht, beträgt der Abstand monoatomarer Stufen auf der Oberfläche 60 Atomdurchmesser, so daß die Homogenitätsbezirke einen Durchmesser von etwa 100 bis 200 Å haben können. Weiterhin können sich 2-dimensionale Korngrenzen und Antiphasengrenzen bilden, wenn die Adsorption an verschiedenen Stellen des Kristalls beginnt [110]. An den vorhandenen Störstellen kann die Adsorption und Desorption ohne Keimbildung beginnen.

4.22 Der Übergang von Struktur A in B

Die Kinetik des Vorgangs A ⟶ B+S kann nur durch potentiostatische Messungen untersucht werden, da auf Grund der geringen Austauschstromdichten von A die Überspannung bei galvanostatischen Messungen so hoch ist, daß das Gleichgewichtspotential von B überschritten wird. Die potentiostatischen Strom-Zeit und Strom-Ladungskurven für die Adsorption und Desorption sind in Abb. 3.14 und 3.15 wiedergegeben. Die linearen Kurvenstücke in der i=f(Q)-Darstellung (Abb. 3.15) zeigen an, daß die Geschwindigkeit der Desorptionsreaktion teilweise propotional zur Anzahl der Atome in Struktur A ist. Die Geschwindigkeitskonstante - di/dθ für die Desorption der ersten Atome ist groß, da jedes Atom desorbiert werden kann. Sobald freie Stellen auf der Oberfläche geschaffen sind, können einige Atome energetisch günstigere Plätze einnehmen. Sie sind dann stärker gebunden, die Desorption wird immer langsamer und die Steigung der Kurve kleiner. Bei weiterer Desorption wird der Anteil dieser Atome schließlich so groß, daß sich größere Bezirke von Struktur B ausbilden können, die durch starke Wechselwirkungen stabilisiert sind. Sobald das der Fall ist, erniedrigt sich die Aktivierungsenergie der Desorption der restlichen Atome aus Struktur A um die Wechselwirkungsenergie innerhalb von B, und sie werden mit der höheren Geschwindigkeitskonstanten i'_+ desorbiert.

Beim umgekehrten Vorgang S+B ⟶ A wird die stabilisierte Struktur B zerstört und die Adsorption ist so lange gehemmt, wie größere Bereiche von B vorliegen, danach kann die Adsorption in einer Reaktion 1. Ordnung vollendet werden. Die Unabhängigkeit des Adsorptionsstroms von der Ladung zu Beginn der Adsorption könnte durch ein eindimensionales Wachstum der Bezirke von A erklärt werden.

Da die Abhängigkeit der Geschwindigkeiten vom Potential der Tafelgleichung gehorcht (Abb. 3.16), liegen keine diffusionsgehemmten Vorgänge vor. Die Durchtrittsfaktoren der kathodischen Geraden mit $b_- = 76$ mV und die der anodischen mit $b_+ = 23$ mV und $b_+ = 39$ mV entsprechen denen der Adsorption und Desorption (Tab. 3.2). Auch die Schnittpunkte der Geraden liegen bei ähnlich niedrigen Stromdichten.

4.2.3 Die Desorption von Struktur B und C

Bei der potentiostatischen Desorption von Struktur B werden die glockenförmigen Kurven in Abb. 3.17 erhalten, die nur durch einen Phasenübergang erklärt werden können. Eine Desorption, die nach Mechanismus I verläuft, würde nach Gleichung 1.17 nur abfallende Transienten ergeben. Findet dagegen der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Desorption nach Mechanismus II am Rand zwischen Struktur B und der freien Fläche statt, gilt bei sofortiger Keimbildung Gl. 1.21 oder bei fortschreitender Keimbildung Gl. 1.24. Die experimentellen Kurven ähneln denen, die bei fortschreitender Keimbildung erhalten werden. Eine ähnliche Kurvenform wird aber auch bei einer Desorption nach Mechanismus III, Gl. 1.33 erhalten. Beide Mechanismen können anhand der Strom-Ladungskurven unterschieden werden.

Aus Gl. 1.21 ergibt sich für die Steigung der Strom-Ladungskurve

$$di/dQ = d \ln i/dt = \frac{1}{t} - \frac{2\pi N_0 i_1^2 t}{Q_m^2} \qquad (4.44)$$

Entsprechend gilt für Gl. 1.24

$$di/dQ = \frac{2}{t} - \frac{\pi N' i_1^2 t^2}{Q_m^2} \qquad (4.45)$$

Bei Beginn der Desorption ist in beiden Fällen

$$(di/dQ)_{t=0} = \infty \qquad (4.46)$$

Nur für Mechanismus III ergibt sich mit Gl. 1.40 die lineare Beziehung mit endlicher Steigung, die experimentell auch beobachtet wird. Die Desorption findet demnach in der Reaktionsfolge

$$B \xrightarrow{d} C \xrightarrow{t} S$$

statt. Die in Struktur B adsorbierten Atome diffundieren schnell auf die freie Oberfläche, von dort findet der geschwindigkeitsbestimmende Durchtritt statt. Bei höheren Desorptionsladungen ($Q_{des} > 100\ \mu C/cm^2$) werden die Bereiche von C schließlich so groß, daß das Gleichgewicht zwischen B und C nicht mehr durch Diffusion

eingestellt werden kann. Der Durchtritt findet dann nicht gleichmäßig über die ganze von C bedeckte Fläche, sondern bevorzugt am Rand zwischen B und C statt und die lineare Beziehung gilt nicht mehr. Bei Ladungen $Q_{des} < 200\ \mu C/cm^2$ ist schließlich die gesamte Struktur B desorbiert und C wird in einer Reaktion 1. Ordnung nach Gl. 1.19 abgebaut, was an dem linear abfallenden Kurvenstück zu erkennen ist.

Abb. 3.18 zeigt, daß die Desorptionsgeschwindigkeit nicht durch Oberflächendiffusion begrenzt wird. Die logarithmische Abhängigkeit des Peakstroms vom Desorptionspotential beweist die Hemmung des Durchtrittsprozesses, bei einem diffusionsgehemmten Vorgang sollten sich dagegen Grenzströme ergeben.

Wie aus Abb. 3.17 und 3.19 ersichtlich ist, wächst die Desorptionsgeschwindigkeit mit dem Vorpolarisationspotential ε_p und hängt damit vom Zustand von Struktur B vor der Desorption ab. Die mit ε_p zunehmenden Steigungen der $i = f(Q_{des})$-Kurve von 500 s^{-1} bei ε_p = 150 mV auf 1000 s^{-1} bei ε_p = 170 mV sind nach Gl. 1.40 nicht durch eine erhöhte Fehlstellendichte im Adsorbat erklärbar, da nur die Größe des Anfangsstroms zunehmen würde, nicht aber die Steigung. Diese wird durch den Ausdruck $i_C/Q_{mB}-Q_{mC}$ beeinflußt. Auch damit ist ein Einfluß des Vorpolarisationspotentials nicht zu erklären. Q_{mB} ist unterhalb von 200 mV unabhängig von ε_p, eine Zunahme von Q_{mC} mit dem Potential ist nicht zu erwarten, i_C ist bei einer wechselwirkungsfreien Struktur C propotional zu Q_{mC} und sollte deshalb auch nicht zunehmen. Dagegen kann die Abhängigkeit der Peakströme vom Vorpolarisationspotential in Abb. 3.19 mit einer Beteiligung von Mechanismus II an der Desorption gedeutet werden. Bei niedrigem Vorpolarisationspotential ist die Zahl der Störstellen in Struktur B gering, und der Übergang von Mechanismus III in II findet wegen der längeren Diffusionswege eher statt als bei hohem Vorpolarisationspotential.

Struktur B ist nur bei Potentialen $\varepsilon_r \leq 220$ mV ausgebildet. Abb. 3.20 zeigt potentiostatische Strom-Zeitkurven, die mit Vorpolarisationspotentialen um 220 mV aufgenommen wurden. Die Kurve

mit ε_p = 216 mV zeigt den typischen Verlauf der Desorption von B. Bei einer Erhöhung von ε_p auf 219 mV wird B nicht mehr über die ganze Kristallfläche ausgebildet, Q_B und damit die Fläche des Peaks nimmt auf etwa die Hälfte ab. Dafür erscheint am Anfang der Kurve, bei Zeiten < 1 ms ein neuer Peak, der von Struktur C hervorgerufen wird. Beide Strukturen liegen hier nebeneinander vor. Bei einem Vorpolarisationspotential von 222 mV schließlich ist nur noch Struktur C adsorbiert, es ist nur noch der erste Peak zu sehen. Die kleine Ladung dieses Peaks von rund 50 $\mu C/cm^2$ und die hohe Desorptionsgeschwindigkeit machen es wahrscheinlich, dass Struktur C aus Atomen besteht, die statistisch auf der Oberfläche verteilt sind und nach Mechanismus I desorbieren. Da die zeitliche Auflösung der Messanordnung nur 0,2 ms betrug, entspricht die Form des ersten Peaks nicht der zu erwartenden Exponentialfunktion.

In Abb. 4.7 sind die Ladungen des ersten und des zweiten Peaks (Q_C bzw. Q_B) als Funktion des Vorpolarisationspotentials aufgetragen. Bei Potentialen unter 215 mV wird kein Peak von Struktur C gefunden, es liegt nur Struktur B vor. Ihre Ladung geht bis 220 mV kontinuierlich zurück, dafür steigt die Ladung von C an. Sie erreicht ein Maximum, wenn B völlig verschwunden ist. Bei höheren Potentialen wird auch C allmählich desorbiert bis oberhalb 300 mV die freie Goldoberfläche vorliegt. Dieses Potential konnte bei den Umschaltmessungen nicht benutzt werden, da sonst die Desorption zu schnell verlaufen wäre. Bei einem Potential von 260 mV wird nur ein Teil von Struktur C erfaßt. Bei gleichzeitigem Vorliegen von Struktur B und C nimmt der Bedeckungsgrad von C und damit Q_C mit steigendem Q_B ab:

$$\frac{dQ_C}{dQ_B} = \frac{Q_{mC}\, d\theta_C}{Q_{mB}\, d\theta_B} = -\frac{Q_{mC}}{Q_{mB}} = -K \qquad (4.47)$$

Aus dem $Q_C = f(Q_B)$-Diagramm in Abb. 4.8 ist K = 0,3 zu entnehmen. Mit Q_{mB} = 270 $\mu C/cm^2$ ergibt sich für die Ladung von Struktur C bei vollständiger Bedeckung der Oberfläche Q_{mC} = 80 $\mu C/cm^2$.

Die aus potentiostatischen Messungen erhaltenen Schlußfolgerungen über den Desorptionsmechanismus werden durch galvanostatische Mes-

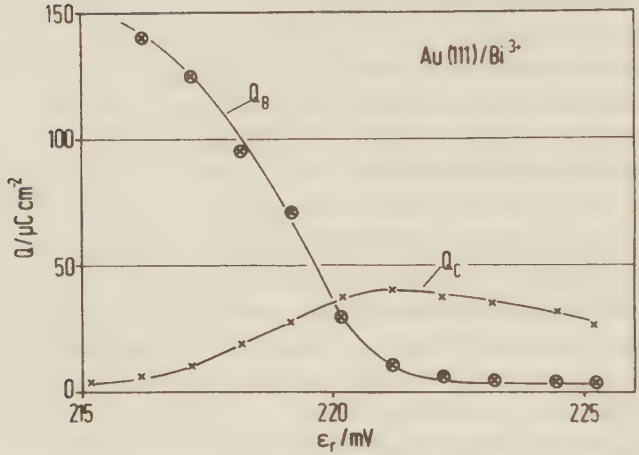


Abb. 4.7 Ladung von Struktur B, Q_B, und von Struktur C, Q_C, im System Au(111)/Bi^{3+} als Funktion des Potentials

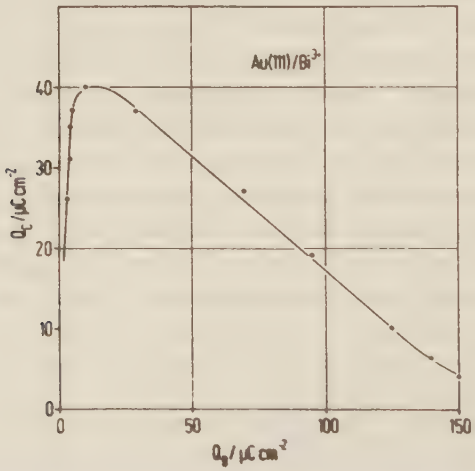


Abb. 4.8 Ladung von Struktur C als Funktion der Ladung von Struktur B im System Au(111)/Bi^{3+}

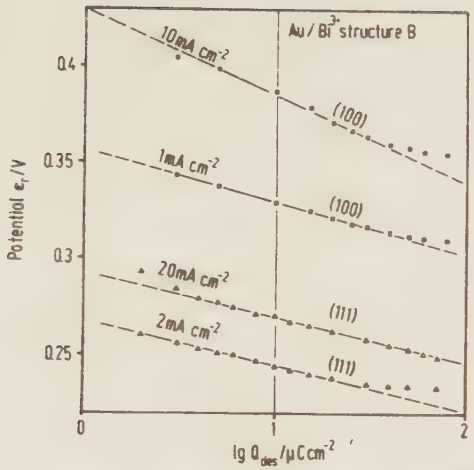


Abb. 4.9 Logarithmische Darstellung der galvanostatischen Potential-Ladungskurven mit verschiedenen Stromdichten für Struktur B im System Au(111) und (100)/Bi^{3+}

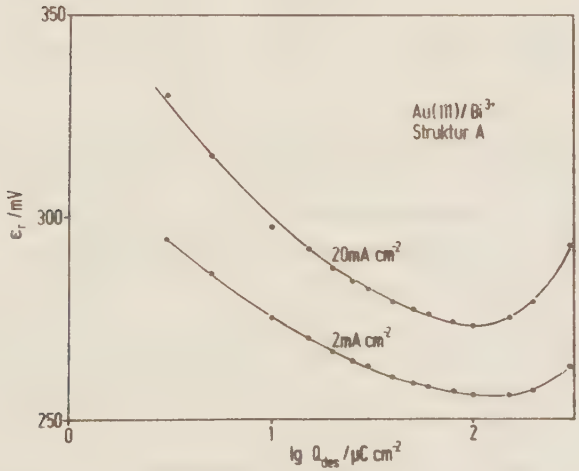


Abb. 4.10 Logarithmische Darstellung der galvanostatischen Potential-Ladungskurven mit verschiedenen Stromdichten für Struktur A im System Au(111)/Bi^{3+}

sungen bestätigt. Die nicht monotonen Potential-Zeitkurven in Abb. 3.13b können durch einen Desorptionsvorgang nach Mechanismus II (Gl. 1.8) oder III (Gl. 1.13) erklärt werden, eine Desorption nach Mechanismus I hätte eine kontinuierlich ansteigende Überspannung zur Folge. Nach Gl. 1.8 oder 1.13 ergeben sich bei der Auftragung von $\varepsilon = f(\lg Q_{des})$ fallende Geraden mit der Steigung

$d\varepsilon / d \lg Q_{des} = -b_+/2$ bei einem Durchtritt vom Rand bzw.
$d\varepsilon / d \lg Q_{des} = -b_+$ für eine Desorption von der freien Fläche.

Im Bereich hoher Überspannungen, $\varepsilon > 220$ mV, ergeben die gemessenen Werte die geforderte lineare Beziehung (Abb. 4.9), die Steigung beträgt für das System Au(111)/Bi^{3+} für verschiedene Stromdichten $d\varepsilon / d \lg Q_{des} = -25$ mV. Der Tafelfaktor b_+ entspricht dem Abstand der Geraden mit $i = 2$ mA/cm^2 und $i = 20$ mA/cm^2, $b_+ = 25$ mV. Somit beweisen auch die galvanostatischen Messungen die Desorption nach Mechanismus III.

Wird das Vorpolarisationspotential von $\varepsilon_p = 190$ mV (Kurve B in Abb. 3.13b) auf 220 mV erhöht, ist ein Teil der Oberfläche mit Struktur C bedeckt, und die Anfangsüberspannung nimmt ab. Entsprechend der von ε_p abhängigen Desorptionsgeschwindigkeit bei den potentiostatischen Messungen ist hier die Überspannung im weiteren Verlauf der Desorption kleiner als für Kurve B. Auch die Kurve bei $\varepsilon_p = 222$ mV zeigt, daß am Ende der Desorption von B die Oberflächendiffusion eine Rolle spielt. Der anfängliche Anstieg des Potentials ist auf eine Verringerung der mittleren Oberflächenkonzentration von C zurückzuführen, das Gleichgewicht $B \rightleftharpoons C$ ist nur noch an den Rändern der wenigen Inseln von B eingestellt. Das folgende leichte Absinken der Überspannung um etwa 10 mV könnte durch Bildung von neuen Löchern in Struktur B erklärt werden. Bei 225 mV (Kurve C) findet schließlich nur noch die Desorption von C nach Mechanismus I mit ansteigendem Potential statt.

Auch bei der Desorption von Sturktur B auf der (100)-Fläche treten in den galvanostatischen Kurven Potentialpeaks auf (Abb. 3.13a). Allerdings ist hier eine Zuordnung zu Mechanismus II oder III nicht möglich, da die Steigung im $\varepsilon = f(\lg Q_{des})$-Diagramm (Abb.4.9) von der Stromdichte abhängt. Offensichtlich geht der Mechanismus

mit steigender Desorptionsgeschwindigkeit von III nach II über. Das bedeutet, daß die Oberflächendiffusion an (100) langsamer als an (111) ist. Da die Aktivierungsenergie der Oberflächendiffusion an (100) größer sein wird als an der im atomaren Maßstab glatteren (111)-Fläche ist das auch zu erwarten.

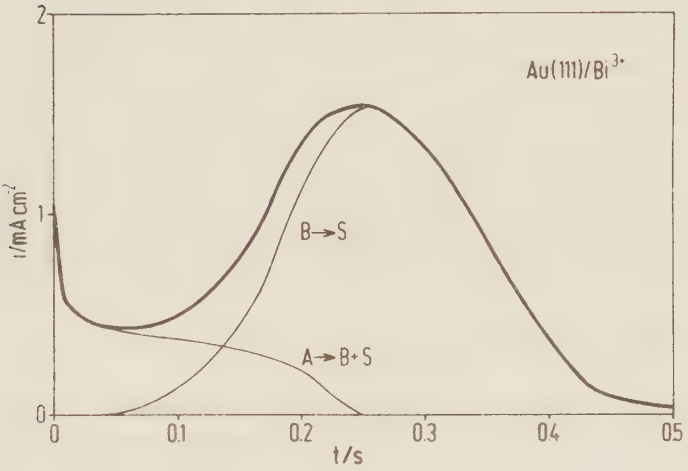


Abb. 4.11 Strom-Zeitkurve der potentiostatischen Desorption von Struktur A im System Au(111)/Bi^{3+}. Vorpolarisationspotential 60 mV, Desorptionspotential 260 mV. Die dünn gezeichneten Kurven erläutern den Desorptionsmechanismus.

Das Problem der Phasenbildung

Aufgrund der potentiostatischen und galvanostatischen Messungen ist eine Phasentrennung zwischen Struktur B und C im System Au(111)/Bi^{3+} erwiesen, obwohl der Wechselwirkungsparameter der Adsorptionsisothermen für eine Phasenbildung um 10 bis 15 % bzw. die Freie Enthalpie der Wechselwirkung um 1 bis 2 kJ/Mol. zu klein ist. Der Grund für diesen Widerspruch ist die Inhomogenität der Kristalloberfläche und der sich ausbildenden Strukturen (Kap. 4.2.1). Die homogenen Bezirke werden einen Durchmesser von 100 bis 200 Å besitzen und aus 1000 bis 2000 Adsorbatatomen bestehen, von denen sich 10% in einer Randposition befinden. Ihre Energie kann um die Randenergie höher oder bei einer Adsorption an Stufen des Substrates um die Adsorptionsenergie niedriger sein als die der Atome innerhalb der geordneten Struktur. Die Steigung der Adsorptionsisotherme kann deshalb vom Wert $d\varepsilon/dQ = 0$, der für makroskopische Systeme gilt, abweichen, obwohl eine Phasenbildung vorliegt.

4.2.4 Die Desorption von Struktur A

Die galvanostatisch aufgenommenen Potential-Zeitkurven mit niedrigem Vorpolarisationspotential (Abb. 3.13a und b, Kurve A) entsprechen der Desorption der gesamten dichtgepackten Monoschicht. An (100) werden steigende Kurven gefunden, somit findet die Desorption als direkter Durchtritt vom Adsorptionsplatz in den Elektrolyten ähnlich Mechanismus I statt. Demgegenüber sind die Kurven an (111) nicht monoton, die Überspannung wird mit der Zeit kleiner. Es kann ein Vorgang nach Mechanismus II (Durchtritt am Rand von A) oder III (schnelle Diffusion auf die freie Fläche und anschließender Durchtritt) stattfinden. In beiden Fällen sollte ein Diagramm $\varepsilon = f(\lg Q_{des})$ Geraden ergeben. Dies ist nicht der Fall, die Messwerte liegen auf Kurven, deren Steigung mit wachsender Ladung kleiner wird (Abb. 4.10).

Bei potentiostatischen Umschaltmessungen werden Kurven wie in Abb. 4.11 erhalten. Zu Beginn fällt der Strom innerhalb der ersten 20 ms ab und steigt darauf zu einem Maximum bei 250 ms an.

Eine mögliche Erklärung für diese Kurvenform ist die Überlagerung der beiden Schritte $A \xrightarrow{t} S+B$ und $B \xrightarrow{t} S$, wie in Abb. 4.11 eingezeichnet. Der anfängliche Stromabfall wäre auf die langsame Desorption von A wie in Abb. 3.14 zurückzuführen, erst wenn sich größere Bezirke von B gebildet haben, und der durch den Durchtritt von A verursachte Potentialabfall in der Doppelschicht kleiner geworden ist, wird B nach Mechanismus III desorbiert. Dieser Vorgang verläuft allerdings wesentlich langsamer, als es bei höheren Vorpolarisationspotentialen der Fall ist. In Abb. 3.19 sind die Peakströme gegen ε_p aufgetragen. Bis ε_p = 120 mV, solange Struktur A ausgebildet ist, sind die Ströme klein und potentialunabhängig, oberhalb 160 mV, sobald nur noch Struktur B vorhanden ist, sind sie um den Faktor 10 bis 100 höher. Die zweite Möglichkeit, die Desorption von A nach Mechanismus II und III ist mit den galvanostatischen Messungen nur vereinbar, wenn man annimmt, daß sich der Mechanismus während der Desorption ändert, der anfängliche Stromabfall bei den potentiostatischen Kurven müßte dann durch die Desorption von Atomen, die an Störstellen adsorbiert sind, erklärt werden.

5. Zusammenfassung

Die Eigenschaften metallischer Adsorbatschichten auf einkristallinem Substrat wurden in den Systemen Au(111), (100), (110)/Cu^{2+}, Tl^{+}, Pb^{2+}, Sb^{3+} und Bi^{3+} untersucht. In den Adsorbatschichten bilden sich Oberflächenstrukturen aus, die nicht nur von der kristallographischen Struktur des Substrats, sondern auch vom Bedekkungsgrad, vom Verhältnis der Atomradien und von den Wechselwirkungen innerhalb des Adsorbats beeinflußt werden. Es lassen sich drei Strukturtypen unterscheiden: In den meisten Systemen bildet sich bei Potentialen, die nur wenig positiver als das Abscheidungspotential sind, eine dichtgepackte Monoschicht aus, die auf Grund der unterschiedlichen Radien von Adsorbat und Substrat nicht epitaktisch ist (Typ A). Nur im System Au(hkl)/Cu^{2+} mit $r_{Cu} < r_{Au}$ wird bei hohen Bedeckungsgraden eine epitaktische (1x1)Struktur beobachtet. Bei höherem Potential liegen in allen Systemen epitaktische Strukturen vor (Typ B), die oft durch Wechselwirkungen innerhalb des Adsorbats stabilisiert sind. Bei noch niedrigerem Bedeckungsgrad liegt Strukturtyp C vor, bei dem die Adsorbatatome wie ad-Atome frei beweglich und statistisch über die Oberfläche verteilt sind.

Die Bindungsenergie zwischen Adsorbat und Substrat nimmt mit steigender Differenz der Elektronegativitäten zu, gleichzeitig wächst der ionische Anteil der Bindung und die Elektrosorptionswertigkeit nimmt ab. Für Struktur B im System Au(111)/Bi^{3+} wurde sie zu $\gamma = 2{,}4$ bestimmt, für Struktur A liegt sie bei $\gamma = 3$.

Bei gleichem Adsorbat wächst die Adsorptionsenergie im allgemeinen mit der Zahl der nächsten Nachbarn im Substrat in der Reihenfolge (111) < (100) < (110).

Innerhalb der Adsorbatschichten herrschen Wechselwirkungen, die von starker Abstoßung im System Au(hkl)/Sb^{3+} bis zu starker Anziehung im System Au(111)/Pb^{2+}, Tl^{+} und Bi^{3+} reicht. Im System Au(111)/Bi^{3+} ist die Wechselwirkungsenergie zwischen den Wismutatomen so groß, daß eine Phasenbildung stattfindet, Struktur B und C liegen gleichzeitig nebeneinander vor.

Für den Desorptionsvorgang der verschiedenen Strukturtypen wurden Modelle aufgestellt, in denen in Analogie zur Elektrokristallisation potentialunabhängige Schritte wie Ausbau aus dem Oberflächengitter und Oberflächendiffusion sowie der potentialabhängige Durchtritt durch die Doppelschicht berücksichtigt wurden.

Der Desorptionsmechanismus wurde im System Au(111)/Bi^{3+} durch potentiostatische und galvanostatische Messungen untersucht und anhand der kinetischen Modelle diskutiert. Die Desorption beginnt ohne Keimbildung an Störstellen in der Schicht. Liegt Struktur A vor, tritt zumindestens bei kleinen Stromdichten nur ein Teil der Atome direkt vom Adsorptionsplatz durch die Doppelschicht, der Rest bleibt adsorbiert und lagert sich in Struktur B um. Auf Grund der starken Anziehungskräfte in Struktur B wird diese inselartig abgebaut. Von ihrem Rand diffundieren ad-Atome auf die freie Oberfläche und bilden dort Struktur C, von der aus der Durchtrittsprozess stattfindet. Dieser ist langsamer als die Oberflächendiffusion, so daß B und C im Gleichgewicht stehen.

Die Austauschstromdichten sind stark von der Adsorbatstruktur abhängig und sinken mit wachsender Oberflächenkonzentration von 10^{-2} A/cm^2 für Struktur C über 10^{-4} A/cm^2 für B auf weniger als 10^{-6} A/cm^2 für Struktur A.

Wie auf Grund der unterschiedlichen thermodynamischen Daten der Adsorbatschichten zu erwarten ist, ist der Desorptionsmechanismus sowohl vom Substrat als auch vom Adsorbat abhängig. So ist die Oberflächendiffusion im System Au(100)/Bi^{3+} langsamer als an (111) und deshalb am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beteiligt. Im System Au(111)/Pb^{2+} ist Struktur B nicht stabil und tritt nur bei hohen Desorptionsgeschwindigkeiten auf. Der für das System Au(111)/Bi^{3+} gefundene Mechanismus gilt deshalb nicht allgemein, sondern ist nur ein Beispiel für die verschiedenartigen Vorgänge, die bei der Unterpotentialabscheidung stattfinden können.

Literaturverzeichnis

1 J.A. Venables
Thin Solid Films 32(1976)135

2 M. Volmer, A. Weber
Z.phys. Chem. 119(1926)277

3 I.N. Stranski, L. Krastanow
Ber.Akad.Wiss. Wien 146(1937)797

4 F.C. Frank, J.H. van der Merve
Proc.Roy.Soc. A 198(1949)216

5 T. Halicioglu
Thin Solid Films 32(1976)169

6 G. Ertl
Ber.Bunsenges. physik. Chem. 75(1971)967

7 C.M. Tucker, Jr
Surf.Sci 31(1972)172

8 J.P. Biberian, G.E. Rhead
J.Phys.F: Metal Phys. 3(1973)675

9 J. Perdereau, J.P. Biberian, G.E. Rhead
J.Phys.F: Metal Phys.4(1974)798

10 A. Sepulveda, G.E. Rhead
Surf. Sci 49(1975)669

11 F. Delamare, G.E. Rhead
Surf.Sci. 35 (1973)185

12 E.A. Wood
J.appl.Phys. 35(1964)1306

13 E. Bauer, F. Bonczek, H. Poppa, G. Todd
Surf.Sci. 53(1975)87

14 W. Kossel
Nachr.Ges.Wiss.Göttingen, math.-phys.Kl. (1927)135

15 I.N. Stranski
Z.phys.Chem. 136(1928)259

16 A. Bewick, M. Fleischmann, H.R. Thirsk
Trans.Farady Soc. 58(1962)2200

17 H.R. Thirsk, J.A. Harrison
A Guide to the Study of Electrode Kinetics
London, New York 1972

18 M. Avrami
J.Chem.Phys. 9(1941)177

19 F. Hilbert, C. Mayer, W.J. Lorenz
J. electroanal.Chem. 47(1973)161

20 W.J. Lorenz
Chem.Ing.Techn. 45(1973)175

21 W.J. Lorenz, H.D. Herrmann, N. Wüthrich, F. Hilbert
J.Electrochem. Soc. 121(1974)1167

22 A. Bewick, B. Thomas
J. electroanal.Chem. 65(1975)911

23 D.Dickertmann, F.D. Koppitz, J.W. Schultze
Electrochim.Acta 21(1976)967

24 F. Hilbert, J. Klimbacher
Surface Technology 5(1977)135

25 R. Adzic, E. Yeager, B.D. Cahan
J. Electrochem.Soc. 121(1974)474

26 A. Bewick, B. Thomas
J. electroanal.Chem. 70(1976)239

27 K. Jüttner, G. Staikov, W.J. Lorenz, E. Schmidt
J. electroanal.Chem. 80(1977)67

28 A.N. Frumkin
Z.phys.Chem. 116(1925)466

29 H.D. Herrmann, N.Wüthrich, W.J. Lorenz, E. Schmidt
J.electroanal.Chem. 68(1976)273, 289

30 F.D. Koppitz
Dissertation, Freie Universität Berlin, 1977

31 D.Dickertmann, J.W. Schultze, K.J. Vetter
J. electroanal.Chem. 55(1974)429

32 W.J. Lorenz, J. Moumtzis, E. Schmidt
J. electroanal.Chem. 33(1971)121

33 E. Schmidt, S. Stucki
J. electroanal.Chem. 39(1972)63

34 E. Schmidt, P. Beutler, W.J. Lorenz
Ber. Bunsenges. physik.Chem. 75(1971)71

35 D.M. Kolb, D. Leutloff, M. Przasnyski
Surf.Sci. 47(1975)622

36 E. Schmidt, H.R. Gygax
J. electroanal.Chem. 12(1966)300

37 E. Schmidt, H.R. Gygax
J. electroanal.Chem. 13(1967)378

38 E. Schmidt, N.Wüthrich
J. electroanal.Chem.34(1972)377

39 V.A. Vicente, S. Bruckenstein
Analyt. Chem. 45(1973)2036

40 T. Takamura, K. Takamura, W. Nippe, E. Yeager
J. Electrochem.Soc. 117(1970)626

41 T. Takamura, F. Watanabe, K. Takamura
Electrochim.Acta 19(1974)933

42 E. Schmidt, H.R. Gygax, Y. Cramer
Helv.Chim.Acta 53(1970)649

43 S.H. Cadle, S. Bruckenstein
J. Electrochem. Soc. 119(1972)1166

44 J.W. Schultze, F.D. Koppitz, M.M. Lohrengel
Ber.Bunsenges. physik. Chem. 78(1974)693

45 J.W. Schultze, K.J. Vetter
Electrochim. Acta 19(1974)913

46 D.M. Kolb, M.Przasnyski, H. Gerischer
J. electroanal.Chem. 54(1974)25

47 G. Horanyi
J. electroanal.Chem. 55(1974)45

48 F.D. Koppitz
Diplomarbeit, Freie Universität Berlin 1973

49 J.D. Goodrich, G.M. Schmid
J. Electrochem. Soc. 113(1966)626

50 Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie

51 M. Pourbaix
Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions
Pergamon Press 1966

52 L. Pauling
Die Natur der chemischen Bindung
Verlag Chemie, Weinheim 1964

53 S. Trasatti
J. Chem.Soc. Farady Trans. I 68(1972)229

54 L. Brewer, G.M. Rosenblatt
Adv.High Temp. Chem. 2(1969)1

55 A. Hamelin, J. Lecoer
Coll.Czech.Chem.Comm. 36(1971)714

56 K.J. Bachmann, H.J. Kirsch, K.J. Vetter
J. Crystal Growth 7(1970)290

57 M. Pfundstein
Private Mitteilung

58 A.B. Greninger
Transactions AIME 117(1935)61

59 M.Cole, J.A. Bucklow, C.W.B. Grigson
Brit.J. Appl.Phys. 12(1961)296

60 W.J.McG. Tegart
The Electrolytic and Chemical Polishing in Industry and Research, Pergamon Press, New York 1959

61 M.M. Lohrengel
Dissertation, Freie Universität Berlin 1977

62 E.Budewski, W. Bostanoff
Electrochim. Acta 9(1964)477

63 F.G. Will
J. Electrochem. Soc. 112(1965)451

64 G.M. Schmid, N. Hackermann
J. Electrochem.Soc. 109(1962)243

65 E.S. Sevast'yanov, T. Vitanov, A. Popov
Elektrokhimiya 8(1972)412

66 E.S.Sevast'yanov, T. Vitanov, A. Popov
Elektrokhimiya 10(1974)346

67 I.V. Kudryashov, S.D.Kamyshchenko, E.M. Makaryan
Elektrokhimiya 9(1973)478

68 D.J. Astley, J.A. Harrison, H.R. Thirsk
J. electroanal. Chem. 19(1968)325

69 V.V. Batrakov, A.N. Frumkin, A.I. Sidnin
Eletrokhimiya 10(1974)216

70 J. Clavilier, A. Hamelin, G. Valette
Compt.Rend. (Paris) C265(1967)221

71 K.J. Bachmann, J.K. Dohrmann
J. electroanal. Chem. 21(1969)311

72 J.F. Padday, A.R. Pitt, R.M. Pashley
J.Chem.Soc. Faraday Trans. I 71(1975)1919

73 M.E. Schrader
J.Phys.Chem. 74(1970)2313

74 M.L. White
J.Phys.Chem. 68(1964)3083

75 R.A. Erb
J.Phys.Chem. 69(1965)1306

76 R.A. Erb
J.Phys. Chem. 72(1968)2412

77 S.B. Brummer, A.C. Makrides
J. Electrochem. Soc. 111(1964)1122

78 F.G. Will, C.A. Knorr
Z. Elektroch. 64(1960)259

79 D.A. King
Surf.Sci. 47(1975)384

80 H.D. Beckmann, H. Gerischer, D.M. Kolb, G. Lehmpfuhl
Faraday Symposium 12, Southampton 1977

81 F. Graner, L.G. Sillen
Acta Chem.Scand. 1(1947)631

82 K.J. Vetter
Elektrochemische Kinetik
Springer Verlag Berlin 1961

83 K.J. Vetter
Z. Naturforsch. 7a (1952)328

84 A. Hamelin, G. Valette
J. Chimie Physique 10(1966)1285

85 V.V. Gorodetskii, V.V. Losev
Elektrokhimiya 3(1967)1192

86 V.V. Gorodetskii, A.G. Alenina, V.V. Losev
Elektrokhimiya 5(1969)227

87 O.S. Heavens
Thin Solid Films 32(1976)117

88 J.W. Schultze
Ber.Bunsenges. phys. Chem. 73(1969)482

89 J.W. Schultze
Electrochim. Acta 17(1972)451

90 J.W. Schultze, K.J. Vetter
J.electroanal.Chem. 44(1973)63

91 J.W. Schultze, F.D. Koppitz
Electrochim. Acta 21(1976)327

92 J.D. Levine, E.P.Gyftopoulos
Surf.Sci. 1(1964)171

93 J.W. Gadzuk
Surf.Sci. 6(1967)133

94 D.D. Eley
Z. Elektrochem. 60(1956)797

95 H. Gerischer, D.M. Kolb, M. Przasnyski
Surf.Sci. 43(1974)626

96 A.K. Vijh
Surf.Sci. 46(1974)282

97 D.M. Kolb, H. Gerischer
Surf. Sci. 51(1975)323

98 S. Trasatti
Z.Phys.Chem.N.F. 98(1975)75

99 A. Bewick, J. Jovicevic, B. Thomas
Faraday Symposium 12, Southampton 1977

100 J. Müller
Surf.Sci. 42(1974)525

101 A.N. Frumkin
Svensk Kem.Tidskr. 77(1965)300

102 S. Trasatti
J. electroanal. Chem. 33(1971)351

103 K.J. Vetter, J.W. Schultze
Ber.Bunsenges.phys.Chem. 76(1972)920,927

104 J.W. Schultze
Ber.Bunsenges.phys.Chem. 74(1970)705

105 R. Fowler, E.A. Guggenheim
Statistical Thermodynamics
University Press, Cambridge 1960

106 J.H. de Boer
The Dynamical Character of Adsorption
Clarendon Press, Oxford 1968

107 S. Ross, J.P. Olivier
On Physical Adsorption
Interscience Publishers, New York 1964

108 V.V. Losev
Modern Aspects of Electrochemistry 7(1972)314

109 T. Erdey-Gruz, M. Volmer
Z.phys.Chem. 157(1931)165

110 G.Ertl, J. Küppers
Surf.Sci. 21(1970)61

Lebenslauf

Geboren am:	18.04.1944 in Bad Godesberg	
Eltern:	Dr. Harald Dickertmann, Senatspräsident am Bundesdisziplinarhof Berlin, im Ruhestand Helma Dickertmann, geb. Denkhaus	
Schulen:	1950-54	Volksschule in Bad Godesberg
	1954-56	1.Grundschule Berlin-Zehlendorf
	1956-61	Schadow-Schule OWZ, neusprachlicher Zug, Berlin-Zehlendorf
	1961-64	Droste-Hülshoff-Schule OWZ, math.-nat. Zug, Berlin-Zehlendorf
	3.3.1964	Reifeprüfung
Studium:	20.4.1964	Immatrikulation an der Freien Universität Berlin, Studienfach Chemie
	Juli 1967	Diplomvorprüfung
	März 1971	mündliche Diplomprüfung Diplomarbeit "Untersuchung der elektrochemischen Oxidbildung an niedrig indizierten Goldeinkristallflächen" unter Anleitung von Prof.Dr.K.J. Vetter und Prof.Dr.J.W.Schultze am Institut für Physikalische Chemie
	seit Sept. 1972	Doktorarbeit unter Anleitung von Prof. Dr.J.W. Schultze
Lehrtätigkeit:	1.5.1971	Einstellung als Tutor an der Freien Universität
	15.1.1973 bis 31.9.1977	Wissenschaftlicher Assistent an der Freien Universität